

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-199867

(43)Date of publication of application : 27.07.1999

(51)Int.Cl. C09K 11/08
C09K 11/64
C09K 11/80
H01J 61/42
H01J 61/44

(21)Application number : 10-064633

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.1998

(72)Inventor : OSHIO SHOZO
SHIGETA TERUAKI
MATSUOKA TOMIZO
KITAMURA KOJI
HORII SHIGERU
NISHIURA TAKESHI

(30)Priority

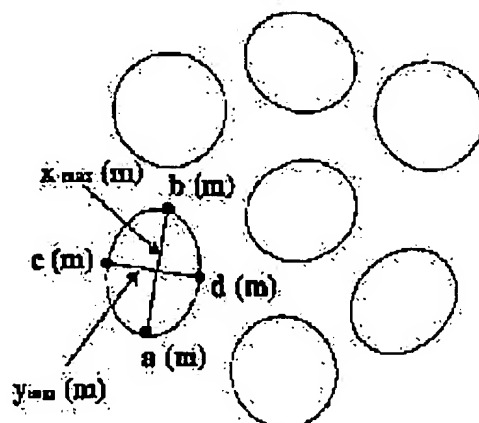
Priority number : 09 58945	Priority date : 13.03.1997	Priority country : JP
09 94974	27.03.1997	
09329627	12.11.1997	JP
		JP

(54) FLUORESCENT BODY, FLUORESCENT MATERIAL CONTAINING THE SAME AND THEIR PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fluorescent body suitable as a luminescent means e.g. an illumination device such as a fluorescent lamp or an indication device such as a plasma display panel(PDP) or an electronic cathode ray tube (CRT), and to provide a method for producing them.

SOLUTION: This fluorescent body is produced by using at least aluminum oxide powder having a spherical or about spherical shape satisfying $0.5 \leq (\text{particle short axis length/particle long axis length}) \leq 1.0$ when defining a maximum value of (x) as a particle long axis length and a segment connecting (a) and (b) in a postulation of a distance from a point (a) at the particle surface to a point (b) at the particle surface different from the (a), and further defining a minimum value of (y) as a particle short axis length in a postulation that two points at which perpendicular bisectors of the particle long axis segment



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199867

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 9 K 11/08		C 0 9 K 11/08 Z
11/64	CPM	11/64 CPM
11/80	CPM	11/80 CPM
H 0 1 J 61/42		H 0 1 J 61/42 M
61/44		61/44 M
審査請求 未請求 請求項の数27 F D (全 26 頁)		

(21) 出願番号 特願平10-64633

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月26日

(31) 優先権主張番号 特願平9-58945

(32) 優先日 平 9 (1997) 3月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-94974

(32) 優先日 平 9 (1997) 3月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-329627

(32) 優先日 平 9 (1997) 11月12日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 大塩 祥三

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 重田 照明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 松岡 富造

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松田 正道

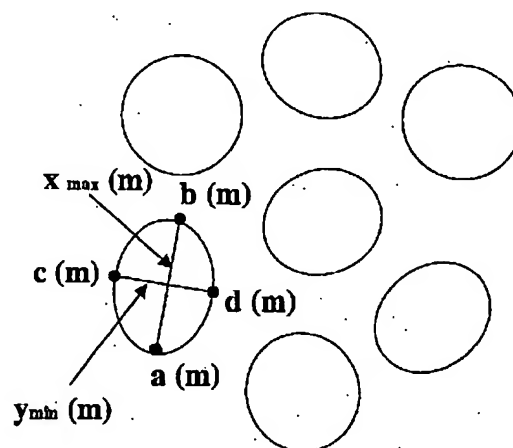
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体とこれを用いた蛍光体含有物ならびにこれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】従来の蛍光体は、希ガスイオンによるスパッタリング、紫外線や電子線の照射、あるいは、加熱にともなう酸化等に対して損傷に十分耐えるものがあまりない。

【解決手段】粒子表面の一点aから、aとは異なる粒子表面の一点bまでの距離をxとして、xの最大値を粒子長軸長さ、このときのaからbを結ぶ線分を粒子長軸線分と定義し、さらに、粒子長軸線分の垂直二等分線が粒子表面と交わる二点を、各々、cおよびdとし、cからdまでの距離をyとして、yの最小値を粒子短軸長さとして定義したとき、 $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する、球状もしくは略球状の粒子形状を有する酸化アルミニウム粉末を少なくとも用いて製造する方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】粒子表面の一点 a から、a とは異なる粒子表面の一点 b までの距離を x として、x の最大値を粒子長軸長さとして定義した時、蛍光体粒子群が、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さの 1 倍から 2 倍までの範囲内にある蛍光体粒子を主体にして構成されていることを特徴とする蛍光体。

【請求項 2】前記蛍光体粒子群が、前記最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さが、前記最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さの 1 倍から 1.2 倍までの範囲内にある蛍光体粒子を主体にして構成されていることを特徴とする請求項 1 記載の蛍光体。

【請求項 3】粒子表面の一点 a から、a とは異なる粒子表面の一点 b までの距離を x として、x の最大値を粒子長軸長さ、このときの a から b を結ぶ線分を粒子長軸線分と定義し、さらに、前記粒子長軸線分の垂直二等分線が粒子表面と交わる二点を、各々、c および d とし、c から d までの距離を y として、y の最小値を粒子短軸長さとして定義したとき、 $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する、球状もしくは略球状の粒子形状を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の蛍光体。

【請求項 4】粒子の長軸長さの点で複数種類の蛍光体が組み合わされた蛍光体であって、各蛍光体に属する蛍光体粒子の粒子長軸長さは、互いに蛍光体同士で異なることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 5】アルミニウム含有酸化物蛍光体を含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 6】前記アルミニウム含有酸化物蛍光体は、 $(M_{1-v}Euv)(Mg_{1-w}Mnw)xAlyOz$ の組成式（但し、M は Ba、Sr、Ca、Mg で構成されるアルカリ土類元素群を示す。また、v、w、x、y、z は各々、 $0 \leq v \leq 0.6$ 、 $0 \leq w \leq 0.6$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $8 \leq y \leq 12$ 、 $14 \leq z \leq 20$ を満足する数値を示す。）を主体にしてなるアルミニウム含有酸化物蛍光体であることを特徴とする請求項 5 記載の蛍光体。

【請求項 7】前記アルミニウム含有酸化物蛍光体は、 $(M_{1-v}Mnv)AlyOz$ の組成式（但し、M は Ba、Sr、Ca、Mg で構成されるアルカリ土類元素群を示す。また、v、y、z は各々、 $0 < v \leq 0.6$ 、 $8 \leq y \leq 18$ 、 $13 \leq z \leq 28$ を満足する数値を示す。）を主体にしてなるアルミニウム含有酸化物蛍光体であることを特徴とする請求項 5 記載の蛍光体。

【請求項 8】前記アルミニウム含有酸化物蛍光体は、 $(M_{1-v}Euv)AlyOz$ の組成式（但し、M は Ba、Sr、Ca、Mg で構成されるアルカリ土類元素群を示す。また、v は、 $0 < v \leq 0.6$ を満足する数値を示

す。）を主体にしてなるアルミニウム含有酸化物蛍光体であって、y と z が、 $1 \leq y \leq 17$ 、 $2 \leq z \leq 30$ を満足する数値となることを特徴とする請求項 5 記載の蛍光体。

【請求項 9】前記アルミニウム含有酸化物蛍光体は、 $(ReNxAlyOz)$ の組成式（但し、Re は Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 中の少なくとも一種類以上の元素で構成される希土類元素群を、また、N は Mg、Zn、Mn 中の少なくとも一種類以上の元素で構成される元素群を示す。また、x、y、z は各々、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $9 \leq y \leq 13$ 、 $15 \leq z \leq 23$ を満足する数値を示す。）を主体にしてなるアルミニウム含有酸化物蛍光体であることを特徴とする請求項 5 記載の蛍光体。

【請求項 10】前記アルミニウム含有酸化物蛍光体は、 $ReAlyOz$ の組成式（但し、Re は Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 中の少なくとも一種類以上の元素で構成される希土類元素群を示す。また、y、z は各々、 $0.3 \leq y \leq 2$ 、 $2 \leq z \leq 5$ を満足する数値を示す。）を主体にしてなるアルミニウム含有酸化物蛍光体であることを特徴とする請求項 5 記載の蛍光体。

【請求項 11】不純物として Dy^{3+} イオン、もしくは、 Nd^{3+} イオンを含むことを特徴とする請求項 8 記載の蛍光体。

【請求項 12】粒子表面の一点 a から、a とは異なる粒子表面の一点 b までの距離を x として、x の最大値を粒子長軸長さとして定義した時、蛍光体原料粒子群が、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体原料粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体原料粒子の粒子長軸長さの 1 倍から 2 倍までの範囲内にある蛍光体原料粒子を用いて、請求項 1 記載の蛍光体を製造することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 13】前記最も長い粒子長軸長さが、前記最も短い粒子長軸長さの 1 倍から 1.2 倍までの範囲内にある蛍光体原料を用いて製造することを特徴とする請求項 12 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 14】粒子表面の一点 a から、a とは異なる粒子表面の一点 b までの距離を x として、x の最大値を粒子長軸長さ、このときの a から b を結ぶ線分を粒子長軸線分と定義し、さらに、前記粒子長軸線分の垂直二等分線が粒子表面と交わる二点を、各々、c および d とし、c から d までの距離を y として、y の最小値を粒子短軸長さとして定義したとき、 $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する、球状もしくは略球状の粒子形状を有する蛍光体原料を用いて製造することを特徴とする請求項 12 又は 13 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 15】粒子の長軸長さの点で複数種類の蛍光体粒子原料が組み合わされた蛍光体原料であって、各蛍光

体原料に属する蛍光体原料粒子の粒子長軸長さは、互いに蛍光体原料同士で異なる蛍光体原料を用いて製造することを特徴とする請求項 12～14 のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 16】材料の種類の中で複数種類の蛍光体原料を用いて蛍光体を製造する方法であって、少なくとも 1 種類の蛍光体原料は請求項 12～14 のいずれかに記載の蛍光体原料であることを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項 17】前記蛍光体原料が酸化アルミニウム粉末であることを特徴とする請求項 12～15 のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 18】前記少なくとも 1 種類の蛍光体原料が酸化アルミニウム粉末であることを特徴とする請求項 16 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 19】1400℃以上 1900℃以下の範囲内の温度で加熱して製造することを特徴とする請求項 12～18 のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 20】1550℃以上 1800℃以下の範囲内の温度で加熱して製造することを特徴とする請求項 19 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 21】還元雰囲気中の加熱を含むことを特徴とする請求項 19 又は 20 記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 22】反応促進剤を用いず製造することを特徴とする請求項 12～21 のいずれかに記載の蛍光体の製造方法。

【請求項 23】請求項 1～11 のいずれかに記載の蛍光体を含むことを特徴とする蛍光体含有物。

【請求項 24】発光装置であることを特徴とする請求項 23 記載の蛍光体含有物。

【請求項 25】発光装置が照明装置であることを特徴とする請求項 24 記載の蛍光体含有物。

【請求項 26】照明装置が蛍光ランプであることを特徴とする請求項 25 記載の蛍光体含有物。

【請求項 27】請求項 1～11 のいずれかに記載の蛍光体を用いて製造することを特徴とする請求項 23～26 のいずれかに記載の蛍光体含有物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、蛍光ランプのような照明装置や、プラズマディスプレイパネル（以下 PDP と略す）や電子管（以下 CRT と略す）のような表示装置といった、発光手段として好適な、蛍光体と、製造方法、発光装置及び、蛍光体含有物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から様々な蛍光体が、上記発光装置や蛍光体含有物に用いられている。

【0003】例えば、照明装置の一例である三波長発光型の蛍光ランプを例にとって説明すると、蛍光体とし

て、青、緑、赤に発光する蛍光体が用いられている。青色蛍光体としては $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ や $(\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ などの Eu^{2+} を発光中心とするユーロピウム付活蛍光体が、また、緑色蛍光体としては $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ や $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}$, Tb^{3+} や $(\text{Ce}, \text{Gd})\text{MgB}_5\text{O}_{10}:\text{Tb}^{3+}$ などの Tb^{3+} イオンを発光中心とするテルビウム付活蛍光体や $\text{Ce}(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Al}_{11}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ などの Mn^{2+} を発光中心とするマンガ付活蛍光体が、また、赤色蛍光体としては $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ や $3\cdot 5\text{MgO}\cdot\text{MgF}_2\cdot\text{GeO}_2:\text{Mn}^{4+}$ などの Eu^{3+} イオンや Mn^{4+} イオンを発光中心とするユーロピウム付活蛍光体やマンガ付活蛍光体が用いられている。さらに、蛍光ランプの光の演色性を高める目的で、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$, Mn^{2+} や $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ などの Eu^{2+} を発光中心とするユーロピウム付活蛍光体も用いられている。

【0004】また、表示装置の一例である PDP を例にとって説明すると、青色蛍光体としては $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ などの Eu^{2+} を発光中心とするユーロピウム付活蛍光体が、また、緑色蛍光体としては $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ や $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ や $\text{YBO}_4:\text{Tb}^{3+}$ などの Mn^{2+} イオンを発光中心とするマンガ付活蛍光体や Tb^{3+} イオンを発光中心とするテルビウム付活蛍光体が、また、赤色蛍光体としては、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ などの Eu^{3+} イオンを発光中心とするユーロピウム付活蛍光体が用いられている。さらに表示装置のもう一つの例として、CRT を例にとって説明すると、青色蛍光体としては $\text{ZnS}:\text{Ag}^+$, Al^{3+} や $\text{ZnS}:\text{Ag}^+$, Cl^- などの銀イオンをアクセプタとする非局在発光中心型の硫化亜鉛蛍光体が、また、緑色蛍光体としては $\text{ZnS}:\text{Cu}^+$, Al^{3+} などの銅イオンをアクセプタとする非局在発光中心型の硫化亜鉛蛍光体や、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ や $\text{InBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ や $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$ などの Tb^{3+} イオンを発光中心とするテルビウム付活蛍光体や、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ などの Mn^{2+} イオンを発光中心とするマンガ付活蛍光体が、また、赤色蛍光体としては、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ や $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ などの Eu^{3+} イオンを発光中心とするユーロピウム付活蛍光体が用いられている。

【0005】また、蛍光体含有物の一例として、長残光蛍光体を含有した、タイルや灰皿などの固形物、粘着テープ、シール、ロープ、下敷きや筆箱などの文房具などの、長残光蛍光体含有物を例に説明すると、こうした長残光蛍光体含有物には、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} や $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} や $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} や $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} や $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} などの Eu^{2+} および Dy^{3+} や Nd^{3+} イオ

ンを共付活したアルミニウム含有酸化物蛍光体が用いられている。

【0006】従来の蛍光体材料にあつては、図26に $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、 $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ の電子顕微鏡写真を一例として示すように、蛍光体の粒子サイズは不均一であり、粒子表面の一点aから、aとは異なる粒子表面の一点bまでの距離をxとして、xの最大値を粒子長軸長さとして定義した時、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体

粒子の粒子長軸長さの二倍を越え、大中小の粒子が無造作に入り混じった蛍光体粒子で構成されていた。

【0007】蛍光体の平均粒子サイズについては、例えば蛍光ランプやPDPでは $3\mu m$ から $10\mu m$ までの範囲内のものが、PDPでは $1\mu m$ から $5\mu m$ までの範囲内のものが用いられている。また、長残光蛍光体含有物に用いられるアルミニウム含有酸化物蛍光体では、 $5\mu m$ から $50\mu m$ までの範囲内のものが用いられている。

【0008】さらに、従来の蛍光体材料にあつては、粒子表面の一点aから、aとは異なる粒子表面の一点bまでの距離をxとして、xの最大値を粒子長軸長さ、この時のaからbを結ぶ線分を粒子長軸線分と定義し、さらに、粒子長軸線分の垂直二等分線が粒子表面と交わる二点を、各々、cおよびdとし、cからdまでの距離をyとして、yの最小値を粒子短軸長さとして定義した時、図26からもわかるように、 $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する、球状に近い粒子形状を有しない蛍光体があった。

【0009】上述のとおりわけ、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 、 $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$ 、 $Ce(Mg, Zn)Al_{11}O_{19}:Mn^{2+}$ 、 $(Ba, Sr)MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、 $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$ 、 $Gd_4Al_2O_9:Tb^{3+}$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} 、 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} 、 $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$ 、 Nd^{3+} 、 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 、 Nd^{3+} 、 $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$ 、 Nd^{3+} は、いずれも球状に近い粒子形状を有する蛍光体ではなかった。

【0010】一方、従来の蛍光体の製造方法については、製造に使用する蛍光体原料粒子の粒子長軸長さが不均一であり、最も長い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さの2倍以上もある蛍光体原料粒子を用いて製造していた。

【0011】以下、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 青色蛍光体の製造方法を例に挙げて補足説明をする。従来から $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 青色蛍光体の製造方法にあつては、蛍光体原料として、炭酸バリウム ($BaCO_3$) 粉末、塩基性炭酸マグネシウム ($4MgCO_3 \cdot M$

$g(OH)_2 \cdot 3H_2O$) 粉末、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3) 粉末、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 粉末などの、粉末状のバリウム、マグネシウム、ユーロピウム、アルミニウム原料が用いられてきた。こうしたバリウム、マグネシウム、ユーロピウム、アルミニウム原料は、いずれの粉末にあつても、粉末を構成する各粉末粒子の粒子長軸長さが不均一であり、最も長い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さは、最も短い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さの二倍以上もあるものであった。参考のために、従来の $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 青色蛍光体の製造方法で用いられてきた酸化アルミニウム、炭酸バリウム、酸化ユーロピウムそして塩基性炭酸マグネシウムの各蛍光体原料粉末の電子顕微鏡写真を、図10、11、12そして13に各々示す。

【0012】従来の上記製造方法によれば $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 青色蛍光体は、上記、各粉末粒子の粒子長軸長さが不均一な、バリウム、マグネシウム、ユーロピウム、アルミニウムの各原料を、所定の元素割合になるよう秤量した後混合し、還元雰囲気中で $1400^\circ C$ 以上 $1900^\circ C$ 以下の範囲内の温度で加熱して製造されている。

【0013】なお、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 以外の、上記 $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$ 、 $Ce(Mg, Zn)Al_{11}O_{19}:Mn^{2+}$ 、 $(Ba, Sr)MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$ 、 $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$ 、 $Gd_4Al_2O_9:Tb^{3+}$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} 、 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} 、 $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$ 、 Dy^{3+} 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+}$ 、 Nd^{3+} 、 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ 、 Nd^{3+} 、 $CaAl_2O_4:Eu^{2+}$ 、 Nd^{3+} の各蛍光体も、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ と同様の方法で製造されている。

【0014】また、従来の蛍光体含有物においては、蛍光体含有物に用いられている蛍光体の各粉末粒子の粒子長軸長さは不均一であり、粒子表面の一点aから、aとは異なる粒子表面の一点bまでの距離をxとして、xの最大値を粒子長軸長さとして定義した時、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さの二倍を越える、大中小の粒子が無造作に入り混じった蛍光体粒子が用いられていた。

【0015】なお、上記蛍光体含有物としては、蛍光体含有液状物や蛍光体含有ペースト状物や蛍光体を用いた発光装置や蛍光体含有固形物がある。

【0016】上記蛍光体含有液状物としては、蛍光体と低融点物質 (例えば低融点ガラス) と有機溶剤あるいは水との混合物に樹脂を溶かし込んだ蛍光体サスペンションや蛍光体含有塗料があり、上記蛍光体含有ペースト状物としては、樹脂を溶かし込んだ有機溶剤と蛍光体とを

混合した蛍光体ペーストがあり、蛍光体を用いた発光装置としては、蛍光ランプなどの照明装置や、PDPやCRTなどの表示装置がある。

【0017】さらに、上記蛍光体固形物としては、蛍光体含有した、タイルや灰皿などの固形物、粘着テープ、シール、ロープ、下敷きや筆箱などの文房具、のような各種構造物がある。

【0018】なお、蛍光体を厚み数100nmから数cmの膜状にした蛍光膜も上記蛍光体含有物に含むものとする。

【0019】上記蛍光体含有物は、プラスチック、ゴム、エポキシ樹脂、材木、紙、繊維、土、有機溶剤や水などの溶液のような蛍光体以外の物質と蛍光体とを組み合わせたり、所定の形状になるように蛍光体粒子を配列させたりして作製されている。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の蛍光体にあつては、粒子サイズが不均一なために、所望とする粒子サイズの蛍光体を有する蛍光体含有物（タイルや灰皿などの固形物、粘着テープ、シール、ロープ、下敷きや筆箱などの文房具のような各種構造物、発光装置、蛍光膜、蛍光体サスペンション、蛍光体ペーストもこれに含まれる）を構成するのが困難であるという課題があつた。

【0021】さらに、粒子サイズが不均一なことに起因して、かさ密度が低くなり、このために、これを用いて所定の粘度の上記蛍光体サスペンションや蛍光体ペーストを作製する時には、溶剤の使用量が増え、製造コストが高くなったり廃棄物が増えたりする課題もあつた。

【0022】また、従来の蛍光体にあつては、粒子サイズが不均一であつたり小粒子を含んでいたり粒子形状が球状でなかったりするために比表面積が大きく、このために従来の蛍光体を用いて蛍光体含有物を構成した時、蛍光体が各種ダメージ要因によって劣化する課題もあつた。

【0023】一方、従来の蛍光体の製造方法にあつては、製造に使用する蛍光体原料粒子の粒子サイズが不均一であるために、これを用いて粒子サイズの均一な蛍光体を製造しても、均一な粒子サイズの蛍光体を製造できないという課題があつた。

【0024】また、従来の蛍光体含有物にあつては、例えば、蛍光体サスペンションや蛍光体ペーストでは、粒子サイズが不均一なために、これを用いて形成した蛍光膜に大きな発光むらが生じる課題があつたし、蛍光体含有塗料でも、塗装後の塗装物に大きな発光むらが生じる課題があつた。一方、蛍光体含有固形物では、粒子サイズが不均一なために固形物の内部歪みが大きくなりやすく、脆くて外部衝撃に対して弱く、容易に破損するという課題があつた。

【0025】さらに、蛍光体含有物の中の、蛍光ランプ

やPDPやCRT等の発光装置にあつては、蛍光体の粒子サイズが不均一であり、このために比表面積が大きくなっている蛍光体粉末を用いて発光装置を構成しているために、蛍光体が被る各種損傷割合が大きく、例えば発光装置の製造工程の中の加熱工程で蛍光体が酸化して発光性能が劣化したり、発光装置を長時間動作させた場合に、電子線や紫外線やイオン衝撃によって発光装置の発光強度が低下したり発光色が変わったりする課題があつた。

10 【0026】以下、上記製造工程の中の蛍光膜加熱工程中の酸化による損傷について補足説明する。例えば、 Eu^{2+} イオンを含む蛍光体 ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Dy^{3+} 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 Dy^{3+} 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 Dy^{3+} 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Nd^{3+} 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 Nd^{3+} 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 Nd^{3+} 等) や、 Tb^{3+} イオンを含む蛍光体 ($\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9:\text{Tb}^{3+}$ 等) や、 Mn^{2+} イオンを含む蛍光体 ($(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 Mn^{2+} 、 $\text{Ce}(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Al}_{11}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$ 等) では、上記蛍光体を加熱する工程中に、 Eu^{2+} イオンが酸化して Eu^{3+} イオンに、 Tb^{3+} イオンが酸化して Tb^{4+} イオンに、 Mn^{2+} イオンが酸化して Mn^{4+} イオンへと変化して、各々、 Eu^{2+} イオンによる発光強度、あるいは、 Tb^{3+} イオンによる発光強度、あるいは、 Mn^{2+} イオンによる発光強度が低下する。

30 【0027】さらに、以下、発光装置の動作中に蛍光体が被る電子線や紫外線やイオン衝撃による損傷について補足説明する。

【0028】例えばCRTでは、動作中に蛍光体には常に電子線が照射されている。このため、蛍光体表面が電子線照射やこれにともなう加熱による損傷を受け、次第に変質して発光性能が劣化する。

【0029】また、蛍光ランプやPDPでは、動作中に蛍光体はAr、Ne、Xeなどの希ガスのイオンで叩かれたり、紫外線を浴びたりしている。このため、スパッタリングによる損傷を受けたり、紫外線照射による損傷を受けたりして、蛍光体表面が次第に変質して発光性能が低下する。このようなスパッタリングや紫外線照射による損傷は、比表面積の大きな蛍光体、すなわち、粒子サイズの小さな蛍光体ほど顕著に認められる課題である。従来の蛍光体では粒子サイズが不均一であり、粒子サイズの小さな蛍光体、とりわけ、極度に損傷しやすい微粒子蛍光体を含んでいるので、こうした小粒子蛍光体が原因となって、上記の損傷を強く受けると言われている。

50 【0030】また、従来の蛍光体含有物の製造方法にあ

って、製造する蛍光体含有物の用途や性状や形状毎に最適な粒子サイズが存在するものの、所望とする粒子サイズ以外の粒子サイズの粒子を含有した蛍光体を用いて製造しているために、所望としない粒子サイズの蛍光体が蛍光体含有物に含まれてしまい、このために、所望とする用途の蛍光体含有物を製造できなかつたり、所望とする性状の蛍光体含有物を製造できなかつたり、所望とする形状の蛍光体含有物を製造できなかつたりする課題があった。

【0031】こうした理由のために、粒子サイズが均一であり、かつ、好ましくは粒子形状が球状に近い蛍光体とその製造方法、ならびに、こうした蛍光体を有する上記蛍光体含有物とその製造方法が求められていた。

【0032】本発明は、このような従来の蛍光体に関する技術の課題を考慮し、各種蛍光体含有物に最適な粒子サイズであり、かつ、蛍光体が被る各種損傷割合が小さい、均一粒子サイズ、とりわけ均一サイズの球状粒子形状を有する蛍光体とその製造方法を提供するためになされたものである。

【0033】加えて、上記発光むらや外部衝撃による破損など、各種トラブルの生じない蛍光体含有物、さらには、製造工程中や動作中に蛍光特性が劣化しない、蛍光ランプ、PDP、CRTなどの発光装置と、その製造方法を提供するためになされたものでもある。

【0034】

【課題を解決するための手段】上述した従来の背景技術に鑑み、発明者等は、反応促進剤を用いない、あるいは少量しか用いない蛍光体の製造方法において、一種類の蛍光体原料（例えば酸化アルミニウムなどのアルミニウム化合物や、酸化シリコンなどのシリコン化合物）の粒子サイズや粒子形状が均一であれば、他の蛍光体原料が不均一であっても、合成後の蛍光体の粒子サイズや粒子形状は均一になることを発見し、本発明はこの発見事実に基づいている。

【0035】請求項1の本発明は、粒子表面の一点aから、aとは異なる粒子表面の一点bまでの距離をxとして、xの最大値を粒子長軸長さとして定義した時、蛍光体粒子群が、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さの1倍から2倍までの範囲内にある蛍光体粒子を主体にして構成されていることを特徴とする蛍光体である。

【0036】請求項2の本発明は、蛍光体粒子群が、前記最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さが、前記最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さの1倍から1.2倍までの範囲内にある蛍光体粒子を主体にして構成されていることを特徴とする請求項1記載の蛍光体である。請求項3は、粒子表面の一点aから、aとは異なる粒子表面の一点bまでの距離をxとして、xの最大値を粒子長軸長さ、このときの

aからbを結ぶ線分を粒子長軸線分と定義し、さらに、前記粒子長軸線分の垂直二等分線が粒子表面と交わる二点を、各々、cおよびdとし、cからdまでの距離をyとして、yの最小値を粒子短軸長さとして定義したとき、 $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する、球状もしくは略球状の粒子形状を有することを特徴とする請求項1又は2記載の蛍光体である。請求項4は、粒子の長軸長さの点で複数種類の蛍光体が組み合わせられた蛍光体であって、各蛍光体に属する蛍光体粒子の粒子長軸長さは、互いに蛍光体同士で異なることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の蛍光体である。請求項5は、アルミニウム含有酸化物蛍光体を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の蛍光体である。請求項6は、前記アルミニウム含有酸化物蛍光体は、 $(M_{1-v}Euv)(M_{g1-w}Mn_w)xAl_yO_z$ の組成式（但し、MはBa、Sr、Ca、Mgで構成されるアルカリ土類元素群を示す。また、v、w、x、y、zは各々、 $0 \leq v \leq 0.6$ 、 $0 \leq w \leq 0.6$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $8 \leq y \leq 12$ 、 $14 \leq z \leq 20$ を満足する数値を示す。）を主体にしてなるアルミニウム含有酸化物蛍光体であることを特徴とする請求項5記載の蛍光体である。請求項7は、前記アルミニウム含有酸化物蛍光体は、 $(M_{1-v}Mnv)Al_yO_z$ の組成式（但し、MはBa、Sr、Ca、Mgで構成されるアルカリ土類元素群を示す。また、v、y、zは各々、 $0 < v \leq 0.6$ 、 $8 \leq y \leq 18$ 、 $13 \leq z \leq 28$ を満足する数値を示す。）を主体にしてなるアルミニウム含有酸化物蛍光体であることを特徴とする請求項5記載の蛍光体である。請求項8は、前記アルミニウム含有酸化物蛍光体は、 $(M_{1-v}Euv)Al_yO_z$ の組成式（但し、MはBa、Sr、Ca、Mgで構成されるアルカリ土類元素群を示す。また、vは、 $0 < v \leq 0.6$ を満足する数値を示す。）を主体にしてなるアルミニウム含有酸化物蛍光体であって、yとzが、 $1 \leq y \leq 17$ 、 $2 \leq z \leq 30$ を満足する数値となることを特徴とする請求項5記載の蛍光体である。請求項9は、前記アルミニウム含有酸化物蛍光体は、 $(ReN_xAl_yO_z)$ の組成式（但し、ReはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの中の少なくとも一種類以上の元素で構成される希土類元素群を、また、NはMg、Zn、Mnの中の少なくとも一種類以上の元素で構成される元素群を示す。また、x、y、zは各々、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $9 \leq y \leq 13$ 、 $15 \leq z \leq 23$ を満足する数値を示す。）を主体にしてなるアルミニウム含有酸化物蛍光体であることを特徴とする請求項5記載の蛍光体である。請求項10は、前記アルミニウム含有酸化物蛍光体は、 $ReAl_yO_z$ の組成式（但し、ReはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの中の少なくとも一種類以上の元素で構成される希土類

元素群を示す。また、 y 、 z は各々、 $0.3 \leq y \leq 2$ 、 $2 \leq z \leq 5$ を満足する数値を示す。)を主体にしてなるアルミニウム含有酸化物蛍光体であることを特徴とする請求項5記載の蛍光体である。請求項11は、不純物として Dy^{3+} イオン、もしくは、 Nd^{3+} イオンを含むことを特徴とする請求項8記載の蛍光体である。請求項12は、粒子表面の一点 a から、 a とは異なる粒子表面の一点 b までの距離を x として、 x の最大値を粒子長軸長さとして定義した時、蛍光体原料粒子群が、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体原料粒子の粒子長軸長さ、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体原料粒子の粒子長軸長さの1倍から2倍までの範囲内にある蛍光体原料粒子を用いて、請求項1記載の蛍光体を製造することを特徴とする蛍光体の製造方法である。請求項13は、前記最も長い粒子長軸長さ、前記最も短い粒子長軸長さの1倍から1.2倍までの範囲内にある蛍光体原料を用いて製造することを特徴とする請求項12記載の蛍光体の製造方法である。請求項14は、粒子表面の一点 a から、 a とは異なる粒子表面の一点 b までの距離を x として、 x の最大値を粒子長軸長さ、このときの a から b を結ぶ線分を粒子長軸線分と定義し、さらに、前記粒子長軸線分の垂直二等分線が粒子表面と交わる二点を、各々、 c および d とし、 c から d までの距離を y として、 y の最小値を粒子短軸長さとして定義したとき、 $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する、球状もしくは略球状の粒子形状を有する蛍光体原料を用いて製造することを特徴とする請求項12又は13記載の蛍光体の製造方法である。請求項15は、粒子の長軸長さの点で複数種類の蛍光体粒子原料が組み合わせられた蛍光体原料であって、各蛍光体原料に属する蛍光体原料粒子の粒子長軸長さは、互いに蛍光体原料同士で異なる蛍光体原料を用いて製造することを特徴とする請求項12～14のいずれかに記載の蛍光体の製造方法である。請求項16は、材料の種類で複数種類の蛍光体原料を用いて蛍光体を製造する方法であって、少なくとも1種類の蛍光体原料は請求項12～14のいずれかに記載の蛍光体原料であることを特徴とする蛍光体の製造方法である。請求項17は、前記蛍光体原料が酸化アルミニウム粉末であることを特徴とする請求項12～15のいずれかに記載の蛍光体の製造方法である。請求項18は、前記少なくとも1種類の蛍光体原料が酸化アルミニウム粉末であることを特徴とする請求項16記載の蛍光体の製造方法である。請求項19は、 1400°C 以上 1900°C 以下の範囲内の温度で加熱して製造することを特徴とする請求項12～18のいずれかに記載の蛍光体の製造方法である。請求項20は、 1550°C 以上 1800°C 以下の範囲内の温度で加熱して製造することを特徴とする請求項19記載の蛍光体の製造方法である。請求項21は、還元雰囲気中の加熱を含むことを特徴とする請求項19又は20記載の蛍光体の製造方法である。請求項22

は、反応促進剤を用いず製造することを特徴とする請求項12～21のいずれかに記載の蛍光体の製造方法である。請求項23は、請求項1～11のいずれかに記載の蛍光体を含むことを特徴とする蛍光体含有物である。

【0037】

【発明の実施の形態】（実施の形態1）以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0038】図1は本発明の蛍光体の蛍光体粒子群を表す図である。図1において、 $x_{max}(m)$ （但し、 $m=1, 2, 3, 4, \dots$ ）は粒子長軸長さであり、粒子表面の一点 $a(m)$ （但し、 $m=1, 2, 3, 4, \dots$ ）から、 $a(m)$ とは異なる粒子表面の一点 $b(m)$ （但し、 $m=1, 2, 3, 4, \dots$ ）までの距離 $x(m)$ （但し、 $m=1, 2, 3, 4, \dots$ ）が最大となる時の $x(m)$ の値と定義している。図1において蛍光体は、各粒子の粒子長軸長さ $x_{max}(m)$ が均一な蛍光体粒子で構成している。すなわち、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さの1倍から2倍までの範囲内、好ましくは1倍から1.2倍までの範囲内になるように各蛍光体の粒径分布を限定し蛍光体を構成している。

【0039】なお、図1では、楕円状の粒子形状を有する蛍光体の場合を図示しているが、例えば円盤状や六角板状など、これ以外の粒子形状の場合でも同様に実施可能である。

【0040】図2も本発明にかかる蛍光体の蛍光体粒子群を表す図である。図2において、粒子表面の一点 $a(m)$ から、 $a(m)$ とは異なる粒子表面の一点 $b(m)$ までの距離を $x(m)$ として、 $x(m)$ の最大値を粒子長軸長さ $X_{max}(m)$ 、この時の $a(m)$ から $b(m)$ を結ぶ線分を粒子長軸線分と定義し、各粒子の粒子長軸長さ $X_{max}(m)$ が均一な蛍光体粒子で構成し、さらに、粒子長軸線分の垂直二等分線が粒子表面と交わる二点を、各々、 $c(m)$ および $d(m)$ とし、 $c(m)$ から $d(m)$ までの距離を $y(m)$ として、 $y(m)$ の最小値を粒子短軸長さ $Y_{min}(m)$ と定義して、粒子形状が、 $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ}(Y_{min}(m)) / \text{粒子長軸長さ}(X_{max}(m))) \leq 1.0$ を満足するように蛍光体を構成している。すなわち、均一な粒子径を有し球状もしくは略球状の粒子形状を有する粒子で蛍光体を構成するように各蛍光体粒子の粒子長軸長さ、各々の蛍光体粒子の粒子長軸長さに対する粒子短軸長さの割合とを限定している。

【0041】図3も本発明にかかる蛍光体の蛍光体粒子群の一例を表す図である。図3において、第1の蛍光体粒子群、第2の蛍光体粒子群、第3の蛍光体粒子群は、各々互いに異なった平均粒径を有する図1あるいは図2を用いて説明した蛍光体粒子群である。すなわち、図3は、本発明にかかる蛍光体が、均一な粒子径を有する複

数種類の蛍光体粒子群で構成されていることを表している。

【0042】なお、図3では、第1の蛍光体粒子群、第2の蛍光体粒子群、第3の蛍光体粒子群の蛍光体のいずれもが、 $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する球状もしくは略球状の粒子形状を有する場合を図示しているが、これ以外の粒子形状の場合でも同様に実施可能である。

【0043】また、図3では、第1の蛍光体粒子群、第2の蛍光体粒子群、第3の蛍光体粒子群の蛍光体材料を限定していないが、すべてが同一の蛍光体材料であっても、すべてが異なる蛍光体材料であっても同様に実施可能である。

【0044】なお、第1の蛍光体の平均粒径が第2の蛍光体の平均粒径よりもずっと大きく（例えば3～10倍）なるようにし、さらに、第2の蛍光体の平均粒径が第3の蛍光体の平均粒径よりもずっと大きく（例えば3～10倍）なるようにしても実施可能である。この場合、第1の蛍光体と第2の蛍光体と第3の蛍光体が混合されていても、各蛍光体を分別することが容易にできるようになる。

【0045】表1は、各粒子の粒子長軸長が均一な蛍光体粒子で構成した本発明にかかる代表的な蛍光体の組成式をまとめた表である。

【0046】

【表1】

主体となる組成式	蛍光体の例
$(M_{1-v}Eu_v)(Mg_{1-w}Mn_w)_xAl_yO_z$	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ $(Ba,Sr)MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+},Mn^{2+}$
$(M_{1-v}Mn_v)_xAl_yO_z$	$1.29BaO \cdot 0.6Al_2O_3:Mn^{2+}$ $BaAl_{12}O_{19}:Mn^{2+}$
$(M_{1-v}Eu_v)_xAl_yO_z$	$Sr_4Al_{14}O_{26}:Eu^{2+}$ $BaAl_2O_4:Eu^{2+}$ $1.29BaO \cdot 0.6Al_2O_3:Eu^{2+}$ $SrAl_{14}O_{26}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ $CaAl_2O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}$ $SrAl_{14}O_{26}:Eu^{2+},Nd^{3+}$ $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}$ $CaAl_2O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}$
$ReN_xAl_yO_z$	$CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$ $Ce(Mg,Zn)Al_{11}O_{19}:Mn^{2+}$
$ReAl_yO_z$	$Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$ $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ $Gd_4Al_2O_9:Tb^{3+}$

※ 但し、Mは、Ba、Sr、Ca、Mgで構成されるアルカリ土類金属群。

Reは、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの中の少なくとも一種類以上の元素で構成される希土類元素群。

Nは、Mg、Zn、Mnの中の少なくとも一種類以上の元素で構成される元素群。

【0047】表1は、本発明にかかる蛍光体の一つが、 $(M_{1-v}Eu_v)(Mg_{1-w}Mn_w)_xAl_yO_z$ の組成式（但し、MはBa、Sr、Ca、Mgで構成されるアルカリ土類元素群を示す。また、v、w、x、y、zは各々、 $0 \leq v \leq 0.6$ 、 $0 \leq w \leq 0.6$ 、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $8 \leq y \leq 12$ 、 $14 \leq z \leq 20$ を満足する数値を示す。）を主体にしてなるアルミニウム含有酸化物蛍光体であり、別の一つが、 $(M_{1-v}Mn_v)_xAl_yO_z$ の組成式（但し、MはBa、Sr、Ca、Mgで構成されるアルカリ土類元素群を示す。また、v、y、zは各々、 $0 < v \leq 0.6$ 、 $8 \leq y \leq 18$ 、 $13 \leq z \leq 28$ を満足する数値を示す。）を主体にしてなるアルミニウム含有酸化物蛍光体であり、別の一つが、 $(M_{1-v}Eu_v)Al_yO_z$ の組成式（但し、MはBa、Sr、Ca、Mgで構

成されるアルカリ土類元素群を示す。また、v、y、zは、各々、 $0 < v \leq 0.6$ 、 $1 \leq y \leq 17$ 、 $2 \leq z \leq 30$ を満足する数値を示す。）を主体にしてなるアルミニウム含有酸化物蛍光体であり、さらに別の一つが、 $ReN_xAl_yO_z$ の組成式（但し、ReはSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの中の少なくとも一種類以上の元素で構成される希土類元素群を、また、NはMg、Zn、Mnの中の少なくとも一種類以上の元素で構成される元素群を示す。また、x、y、zは各々、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $9 \leq y \leq 13$ 、 $15 \leq z \leq 23$ を満足する数値を示す。）を主体にしてなるアルミニウム含有酸化物蛍光体であり、さらに別の一つが、 $ReAl_yO_z$ の組成式（但し、ReはSc、Y、La、Ce、Pr、N

d、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの中の少なくとも一種以上元素で構成される希土類元素群を示す。また、y、zは各々、 $0.3 \leq y \leq 2$ 、 $2 \leq z \leq 5$ を満足する数値を示す。)を主体にしてなる蛍光体であることを示している。さらに表1は、各粒子の粒子長軸長が均一な蛍光体粒子で構成した本発明にかかる蛍光体として、不純物としてDy³⁺イオン、もしくは、Nd³⁺イオンを含んだ上記(M_{1-v}E_v)Al_{1-y}O_{2-z}の組成式(但し、MはBa、Sr、Ca、Mgで構成されるアルカリ土類元素群を示す。また、v、y、zは、各々、 $0 < v \leq 0.6$ 、 $1 \leq y \leq 1.7$ 、 $2 \leq z \leq 3.0$ を満足する数値を示す。)を主体にしてなるアルミニウム含有酸化物蛍光体があることも示している。

【0048】なお、表1では、アルミニウム含有酸化物蛍光体だけを記述しているが、例えばZn₂SiO₄:Mn²⁺シリコン含有酸化物蛍光体のように、これ以外の蛍光体であっても同様に実施可能である。

【0049】本発明の蛍光体は、各粒子の粒子長軸長さが均一な蛍光体粒子で構成しており、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さの1倍から2倍までの範囲内になるように各蛍光体の粒径分布を限定しているため、各種蛍光体含有物(タイルや灰皿などの固形物、粘着テープ、シール、ロープ、下敷きや筆箱などの文房具のような各種構造物、発光装置、蛍光膜、蛍光体サスペンション、蛍光体ペーストもこれに含まれる)に最適な粒子サイズを有する蛍光体を提供することができる。

【0050】さらに、蛍光体の比表面積が小さく、各種衝撃を被る割合が少なく、蛍光ランプやPDPやCRTなどの発光装置の製造中や動作中に発光特性が劣化しない蛍光体を提供することもできる。

【0051】なお、マンガ付活蛍光体にあつては、147nmと254nmの両方の波長を励起帯の主体に含むようにして、蛍光ランプとプラズマディスプレイパネルに共用できる緑色蛍光体にすることもできる。

【0052】上記147nmと254nmの両方の波長を励起帯に含むようにする手段としては、例えばEu²⁺イオンなどのMn²⁺イオンの発光を増感する増感剤を添加する方法がある。

【0053】蛍光ランプやプラズマディスプレイパネルに共有できる均一粒子径のマンガ付活蛍光体の材料としては、例えば、Ba_{0.9}Eu_{0.1}Mg_{0.6}Mn_{0.4}Al₁₀O₁₇の組成式で表される蛍光体がある。

(実施の形態2) 実施の形態1で説明した図1、2、3は、本発明の蛍光体の製造方法にかかる、蛍光体の製造に際して使用する蛍光体原料粒子群を示す図も兼ねている。

【0054】その結果図1は、本発明の蛍光体の製造方

法にかかる、蛍光体の製造に際して使用する蛍光体原料粒子群を示す図でもある。つまり、図1において、 $x_{max}(m)$ (但し、 $m=1, 2, 3, 4, \dots$)は粒子長軸長さであり、粒子表面の一点a(m)(但し、 $m=1, 2, 3, 4, \dots$)から、a(m)とは異なる粒子表面の一点b(m)(但し、 $m=1, 2, 3, 4, \dots$)までの距離x(m)(但し、 $m=1, 2, 3, 4, \dots$)が最大となる時のx(m)の値と定義している。図1において蛍光体原料は、各粒子の粒子長軸長さ $x_{max}(m)$ が均一な蛍光体原料粒子で構成している。すなわち、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体原料粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体原料粒子の粒子長軸長さの1倍から2倍までの範囲内になるように蛍光体原料の粒径を限定し蛍光体原料を構成している。なお、蛍光体の製造に際して使用するすべての蛍光体原料が、上記の、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体原料粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体原料粒子の粒子長軸長さの1倍から2倍までの範囲内になるように蛍光体原料の粒径を限定した蛍光体原料である必要性はなく、蛍光体の製造に当たって用いる複数種類の蛍光体原料の中の少なくとも一種類が、粒径を限定した蛍光体原料であればよい。本発明の製造方法にあつては、図1に示すような、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体原料粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体原料粒子の粒子長軸長さの1倍から2倍までの範囲内になるように蛍光体原料の粒径を限定した蛍光体原料、すなわち、均一な粒子径を有する蛍光体原料を用いて蛍光体を製造する。

【0055】同じく、図2は本発明の蛍光体の製造方法にかかる、蛍光体の製造に当たって用いる蛍光体原料粒子群を表す図も兼ねている。つまり、図2において、粒子表面の一点a(m)(但し、 $m=1, 2, 3, 4, \dots$)から、a(m)とは異なる粒子表面の一点b(m)(但し、 $m=1, 2, 3, 4, \dots$)までの距離をx(m)(但し、 $m=1, 2, 3, 4, \dots$)として、x(m)の最大値を粒子長軸長さ $x_{max}(m)$ 、この時のa(m)からb(m)を結ぶ線分を粒子長軸線分と定義し、さらに、粒子長軸線分の垂直二等分線が粒子表面と交わる二点を、各々、c(m)(但し、 $m=1, 2, 3, 4, \dots$)およびd(m)(但し、 $m=1, 2, 3, 4, \dots$)とし、c(m)からd(m)までの距離をy(m)(但し、 $m=1, 2, 3, 4, \dots$)として、y(m)の最小値を粒子短軸長さ $y_{min}(m)$ と定義して、粒子形状が、 $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足するように蛍光体原料を構成している。すなわち、均一な粒子径を有する蛍光体原料の粒子形状が球状もしくは略球状になるように、粒子長軸長さと粒子短軸長さを限定している。

【0056】図3は、本発明の製造方法にかかる、蛍光

体の製造に当たって用いる蛍光体原料粒子群を表す図を兼ねている。つまり、図3は、一例として、3種類の蛍光体粒子群を混合した混合蛍光体原料の場合を示し、混合蛍光体原料を、平均粒径s1を有し均一な粒子サイズを有する第1の蛍光体原料粒子群、平均粒径s2を有し均一な粒子サイズを有する第2の蛍光体原料粒子群、平均粒径s3を有し均一な粒子サイズを有する第3の蛍光体原料粒子群で構成していることを示している。

【0057】なお、図1および図2に示すような蛍光体原料としては、例えば、住友化学工業（株）製のスミコランダム（アドバンストアルミナ）の商品名で販売されている酸化アルミニウム粉末（図4に電子顕微鏡写真を示す）や、東芝シリコン（株）製のトスパールの商品名で販売されているシリコン樹脂微粒子粉末（図5に電子顕微鏡写真を示す）や宇部日東化成（株）製のハイプレシカの商品名で販売されている二酸化シリコン粉末（図6に電子顕微鏡写真を示す）などがある。

【0058】図7は、本発明にかかるアルミニウム含有酸化物蛍光体の製造方法を示すフローチャートである。図7は、本発明にかかるアルミニウム含有酸化物蛍光体の製造方法が、1400℃以上1900℃以下の範囲内の温度、好ましくは1550℃以上1800℃以下の範囲内の温度で加熱する加熱工程を含むことを示している。また、図7は、本発明にかかるアルミニウム含有酸化物蛍光体の製造方法が、還元雰囲気中で加熱する加熱工程を含むことも示している。

【0059】なお、還元雰囲気中での加熱を製造方法の中の一工程として含むことによって、高い発光性能を得ることができるようになる。

【0060】本発明の蛍光体の製造方法は、各粒子の粒子長軸長さが均一な蛍光体原料を用い、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さの1倍から2倍までの範囲内、好ましくは1倍から1.2倍の範囲内になるように粒径分布を限定した蛍光体原料を用いて蛍光体を製造するので、これによって各種蛍光体含有物や各種発光装置に最適な粒子サイズの蛍光体を製造することができる。

【0061】また、各粒子の粒子長軸長さが均一な蛍光体原料を用いるだけでなく、粒子形状が球状もしくは略球状の蛍光体原料を用いても製造するので、これによって球状もしくは略球状の粒子形状を有する均一粒子サイズの蛍光体を製造することもできる。

【0062】なお、実施の形態2では、蛍光体原料混合工程と還元雰囲気中の加熱工程からなる単純な蛍光体製造工程の場合を説明したが、本発明にかかるアルミニウム含有酸化物蛍光体の製造方法は、1400℃以上1900℃以下の範囲内の温度、好ましくは1550℃以上1800℃以下の範囲内の温度で加熱する加熱工程や還元雰囲気中で加熱する加熱工程を含んでおればよく、例

えば、加熱温度をいくつかに分けた加熱工程を含む蛍光体の製造方法や、加熱雰囲気をいくつかに分けた加熱工程を含む蛍光体の製造方法や、蛍光体粉碎工程や蛍光体洗浄工程を付け加えた蛍光体の製造方法など、これ以外の蛍光体の製造方法であっても同様に実施可能である。

【0063】なお、1400℃未満の加熱温度では、蛍光体原料同士の化学反応が不十分なため、高い発光性能を有するアルミニウム含有蛍光体を製造できないし、1900℃を超える加熱温度では蛍光体が融解し、粒子同士が凝集して、均一な粒径分布を持った蛍光体粒子を製造できないので、上記加熱温度は1400℃以上1900℃以下の範囲内に設定する必要がある。

（実施の形態3）図8は、本発明の蛍光体含有物を示す図である。図8において、蛍光体1は蛍光を発する作用を行うものであり、少なくとも、実施の形態1で説明した均一な粒子径を有する蛍光体を含んでいる。物質2は、固体や液体もしくは液状物質やペースト状物質であり、蛍光体1を分散させたり保持したりする役割を担っている。例えば、プラスチック、ゴム、紙、木材、化学繊維、植物繊維、でんぷん、粘土などの土、セラミックス材料などの固体物質およびこれらの混合体や、水、有機溶剤、油などの液体物質およびこれらの混合体や、樹脂を溶かし込んだ有機溶剤や、例えば塗料や糊のような上記固体物質と液体物質とを混合させた液状物質などが物質2に相当する。

【0064】蛍光体1は、紫外線や電子線やX線や赤外線などの照射、あるいは、電界印加や加圧や加熱などの外部刺激で励起すると蛍光を発する作用があるので、上記蛍光体含有物に励起線（上記紫外線、電子線、X線など）を照射すると、蛍光体含有物に含有された蛍光体が励起されて、蛍光体含有物が蛍光を発するようになる。

【0065】本発明の蛍光体含有物は、各粒子の粒子長軸長さが均一な蛍光体を含んでいるので、蛍光体含有物の所望とする用途、性状、形状に最適な粒子サイズの蛍光体だけを有する蛍光体含有物を提供することができる。

【0066】また、本発明によれば、蛍光体含有物の蛍光体の粒子サイズが均一であるので、蛍光膜の発光むらを少なくすることが可能な蛍光体サスペンションや蛍光体ペースト、塗装物の蛍光むらを少なくすることが可能な蛍光体含有塗料、さらには、外部からの衝撃に対して強い蛍光体含有固形物も提供することができる。

【0067】なお、物質2を除外して蛍光体1だけで蛍光体含有物を構成しても同様に実施可能である。

【0068】本発明にかかる蛍光体含有物としては、タイルや灰皿などの固形物、粘着テープ、シール、ロープ、下敷きや筆箱などの文房具、蛍光体含有塗料、実施の形態4で説明する発光装置、蛍光膜、蛍光体サスペンションや蛍光体ペーストなど幅広い物品があるが、これ以外の蛍光体含有物でも同様に実施可能である。

【0069】また、本発明の蛍光体含有物の製造方法によれば、粒子長軸長さが均一な蛍光体を用いて上記蛍光体含有物を製造するので、粒子長軸長さが均一な蛍光体を有する上記蛍光体含有物を製造することができる。

（実施の形態4）図9は、本発明の発光装置を示す模式図である。図9において、蛍光体1は蛍光3を発する作用を行うものであり、少なくとも、実施の形態1で説明した均一な粒子径を有する蛍光体を含んでいる。励起源4は、例えば紫外線や電子線やX線などの励起線5を放射する役割を担うものであり、紫外線光源や電子源やX線源などの放射源を表している。

【0070】上記記述した発光装置について、以下、その動作を説明する。

【0071】蛍光体1は、励起線5を照射すると蛍光を発する作用があるので、上記蛍光体1に励起線5（紫外線、電子線、X線など）を照射すると、蛍光体1が励起されて蛍光3を発するようになる。

【0072】本発明によれば、粒子サイズが均一な蛍光体、すなわち、損傷しやすい小粒子、とりわけ、極度に損傷しやすい微粒子蛍光体を含まない蛍光体を用いて発光装置を構成しているために、発光装置の製造工程中、あるいは、発光装置の動作中に蛍光体が被る各種損傷割合（例えば、製造工程の中の蛍光体加熱工程中の酸化による損傷や、発光装置の動作中に蛍光体が被る電子線や紫外線やイオン衝撃による損傷）を小さくすることができ、発光装置の蛍光特性（例えば、発光強度や発光色など）が時間と共に変化する課題を軽減することができる。

【0073】さらに本発明によれば、粒子形状が球状に近く粒子サイズが均一な蛍光体（すなわち、比表面積を上記よりもさらに小さくでき、上記発光装置の製造中や動作中に蛍光体が被る各種損傷割合をさらに小さくできる蛍光体）を用いて発光装置を構成するので、上記発光装置の発光特性が製造中に劣化したり、動作中に変化したりする課題をさらに軽減することもできる。

【0074】なお、本発明にかかる発光装置としては、蛍光ランプやCRTのような蛍光膜からの透過光を利用した透過光利用構造発光装置や、PDPのような蛍光膜からの反射光を利用した反射光利用構造発光装置があるが、これ以外の発光装置であっても同様に実施可能である。

【0075】とりわけ、赤、緑、青の3種類の蛍光膜を有する多色表示用発光装置では、青色蛍光膜の主体となる蛍光体を均一粒径の球状もしくは略球状の蛍光体にするといよい。

【0076】発光装置にあつては、蛍光体の平均粒径は、 $0.4\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下になるようにするが、PDPでは $0.4\mu\text{m}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下にするのがよい。

【0077】さらに、発光装置の蛍光膜の厚みは、蛍光膜の厚みを t 、蛍光体の平均粒径を A としたとき、 $2A$

$\leq t \leq 125A$ を満足するようにするとよい。

【0078】発光装置の青色蛍光膜の主体となる蛍光体は、 $M_{1-x}Eu_xAl_{10}O_{17}$ の化学式（但し、 x は $0.05 \leq x \leq 0.3$ の条件を満足する数である）で表される化合物が主体の青色蛍光体にして、 M の主体を Ba にするが、 $(Ba_{1-x}Sr_x)_{1-y}Eu_xAl_{10}O_{17}$ の化学式で表される蛍光体にするのがよい。

【0079】反射光利用構造発光装置では、均一粒径蛍光体を可視光反射効果を有する反射膜の上に形成するといつそうよい。この時、可視光反射効果を有する反射層は、酸化物を主体にした材料や金属を主体にした材料で構成する。上記酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化チタニウム、酸化ジルコニウムを用いるが、酸化アルミニウムがいつそうよい。さらに可視光反射効果を上げるには金属反射層を用いる。金属反射層は金属薄膜にするが、なかでも白金金属薄膜がよい。なお、PDPでは、金属反射層が電極を兼ねるようにしてもよい。

【0080】また、適量の水銀と低圧ガスを封入し、ガラス管の内壁面に紫外線で励起発光する蛍光体からなる蛍光膜を形成し、加えて点灯用の電極をガラス管端部に配置した蛍光ランプでは、蛍光膜を、青色領域に狭帯域発光スペクトルを有する青色蛍光体、緑色領域に狭帯域発光スペクトルを有する緑色蛍光体、赤色領域に狭帯域発光スペクトルを有する赤色蛍光体とし、このうち、すくなくとも1つの種類の蛍光体を平均粒径 $1 \sim 10\mu\text{m}$ の範囲内にある、均一粒径の、好ましくは球状もしくは略球状の蛍光体とするとよい。

【0081】

【実施例】（実施例1）本発明にかかる蛍光体とその製造方法の実施例1として、発光の主ピーク波長が 450nm 付近にあり、平均粒径が $5\mu\text{m}$ であり、粒子表面の一点 a から、 a とは異なる粒子表面の一点 b までの距離を x として、 x の最大値を粒子長軸長さとして定義した時、蛍光体粒子群を構成する各蛍光体粒子の粒子長軸長さが均一であり、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さの1倍から1.2倍までの範囲内にある蛍光体粒子を主体にしてなり、かつ、粒子形状が $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する略球状の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体について説明する。

【0082】なお、本蛍光体は、三波長型蛍光ランプおよびPDPに用いられる蛍光体であり、発光色は青色である。

【0083】蛍光体原料は、 $Ba:Eu:Mg:Al=0.9:0.1:1:10$ の原子割合になるよう秤量した、様々な形状の、つまり不定形の粒子形状を有する 8.88g の $BaCO_3$ （平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、純度 99.98% ）と、不定形の粒子形状を有する 0.88g の Eu_2O_3 （平均粒径 $2\mu\text{m}$ 、純度 99.9% ）と、不定形

の粒子形状を有する 4.80 g の塩基性炭酸マグネシウム ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: 平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 、純度 99.9%) と、最も長い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さの 1 倍から 1.2 倍までの範囲内にある均一粒径の粒子を主体にしてなり、かつ、粒子形状が $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する 25.50 g の略球状の酸化アルミニウム (平均粒径 $4.6\text{ }\mu\text{m}$ 、純度 > 99.9%) とした。

【0084】なお、上記略球状の酸化アルミニウムは、住友化学工業 (株) から入手した、商品名「アドバンストアルミナ (スミコランダム) AA-5 (図 4 に電子顕微鏡写真を示した)」である。

【0085】また、反応促進剤となる AlF_3 、 MgF_2 、 BaF_2 、 EuF_3 などのフッ化物は用いなかった。

【0086】比較のために、従来の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で用いていた、酸化アルミニウム原料の電子顕微鏡写真を図 10 に、また、参考のために、炭酸バリウム原料、酸化ユーロピウム原料、塩基性炭酸マグネシウム原料の電子顕微鏡写真を図 11、12、13 に示した。なお、本発明にかかる実施例 1 の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の製造方法にあっても、従来の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の製造方法で用いていたこれら炭酸バリウム原料 (図 11)、酸化ユーロピウム原料 (図 12)、塩基性炭酸マグネシウム原料 (図 13) を用いた。

【0087】上記蛍光体原料を混合した後、雰囲気炉を用いて 1600°C の還元雰囲気中 (窒素と水素の混合ガス雰囲気中) で混合粉末を焼成し、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体を合成した。

【0088】図 14 は、このようにして合成した本発明にかかる $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の電子顕微鏡写真である。比較のため、図 15 に、粒子サイズが不均一であり、粒子形状が板状であり、平均粒径が $6.4\text{ }\mu\text{m}$ である従来の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の電子顕微鏡写真を示した。

【0089】なお、上記従来の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体は、反応促進剤として AlF_3 を用い、粒子サイズが均一でない酸化アルミニウム蛍光体原料を用いる従来の製造方法で製造したものである。

【0090】図 14 と図 15 を比較してわかるように、従来の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体は、粒子サイズがまちまちであり、最も長い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さの 2 倍以上あり、

さらに、粒子形状が板状であったのに対して、本発明の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体は、粒子サイズが揃っており、最も長い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さの 1 倍から 1.2 倍までの範囲内にある粒子を主体にしてなり、かつ、粒子形状が $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する略球状である。

【0091】なお、実施例 1 の蛍光体は、図 14 からわかるように、粒子表面に最大 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の凹凸を有する均一粒径略球状の蛍光体であるので、粒子表面がなめらかな従来の球状蛍光体 (例えば、A. K. Albers 他、Proceedings of the 15th International Display Research Conference, pp. 643-646 (1995)) とは明らかに異なる球状に近い形状の蛍光体である。粒子表面に凹凸を持たず粒子表面がなめらかな球状の蛍光体には、粒子同士の接触面積が極めて小さいために、例えば、地面に対して垂直に配置したガラス直管の内部に溶媒に分散させた粉末状の蛍光体を流し込み、ガラス直管の内壁に蛍光体を付着させる蛍光ランプ製造工程の蛍光体塗布工程では、ガラス管内壁に付着する蛍光体に対するガラス管内部を通り抜けて流れ落ちる蛍光体の割合が多く蛍光体の塗布利用効率が悪くなる課題がある。粒子表面に最大 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の凹凸を有する蛍光体には、粒子表面に凹凸を持たず粒子表面がなめらかな球状の蛍光体 (とりわけ粒径分布が揃った蛍光体) が持つ上記課題を低減できる効果がある。

【0092】また、図 14 と図 4 を比較してわかるように、本発明にかかる実施例 1 の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活製造方法によれば、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の粒子形状は、上記反応促進剤を用いない場合では、蛍光体原料の酸化アルミニウム粉末の粒子形状や粒子サイズによって決定された。すなわち、最も長い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さの 1 倍から 1.2 倍までの範囲内にある粒子を主体にしてなり、かつ、粒子形状が $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する略球状の酸化アルミニウム (平均粒径 $4.6\text{ }\mu\text{m}$) を蛍光体原料として用いた本実施例 1 の場合では、合成後の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体は、最も長い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さの 1 倍から 1.2 倍までの範囲内にある粒子を主体にしてなり、かつ、粒子形状が $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する略球状の蛍光体であり、その平均粒径は $5.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0093】このように、本発明の製造方法によって、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体

の粒子形状と粒子サイズが、蛍光体原料の酸化アルミニウム粉末の粒子形状と粒子サイズにより決定された理由としては、酸化アルミニウムが化学的に安定な材料であるために、この粒子を核にして、他の蛍光体原料分（すなわち、炭酸バリウム、酸化ユーロピウム、塩基性炭酸マグネシウム）との化学反応が起こり、蛍光体が生成されたことが考えられる。

【0094】図16は、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体の輝度と焼成温度との関係を示す相関図である。図16には、比較のために、粒子サイズが不均一であり、粒子形状が板状であり、平均粒径が $5\mu\text{m}$ である従来の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体の輝度レベルを点線で示した。

【0095】図16に示すように、本発明の製造方法を用いて $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体を製造した時、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体の輝度は、焼成温度を上げるほど高くなることがわかった。図16からわかるように、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体の輝度は、 1400°C までの焼成温度範囲では焼成温度の増加とともに急激に上昇し、 1400°C で従来の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体の輝度レベルの75%に達し 1550°C で85%を越え、 1700°C で従来の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体の輝度レベルと同等になった。

【0096】図17には、参考のために、焼成温度を 1800°C とした時の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体の電子顕微鏡写真を示した。焼成温度を 1800°C よりも高くすると、輝度はさらに上昇するものの、図17に示すように蛍光体粒子同士の凝集が始まるとともに、球状の粒子形状が次第に崩れる傾向が観察され、さらに温度を上げると、この傾向はますます顕著になった。なお、 1900°C を越える温度で焼成した時には、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体は粉末状態を保てない。

【0097】焼成温度の増加とともに輝度が上昇するのは、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活

光体の融点が、おおよそ 1920°C 付近にあることが報告されていることから（例えば、R. Roy 他、Extended Abstracts of the 1st Int. Conf. Sci. & Tech. of Display Phosphors p. 197-200 (1995) 参照）、焼成温度の増加と共に蛍光体原料同士の化学反応が進行して、より品質の良い $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体が製造されたためと考えられる。また、焼成温度を 1800°C よりも高くした時、蛍光体粒子同士の凝集する傾向が観察されたのは、焼成温度が融点に近い温度になるために、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体の粒子同士の化学反応が生じたためと考えられる。さらに、粒子形状が板状へと次第に変化する傾向が観察されたのは、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体の結晶構造が Hexagonal であり、六角形の板状がもっとも自然な粒子形状であり安定な形状であることに関係しており、融点に近い温度で焼成することによって蛍光体の品質が良くなり、この蛍光体の本来の姿が現れ始めたためであると思われる。

【0098】こうした理由から、輝度が高く、かつ、粒子サイズが均一な、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体を製造するためには、焼成温度を 1400°C 以上 1900°C 以下、好ましくは、 1550°C 以上 1800°C 以下に設定する必要がある。

【0099】なお、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体以外のアルミニウム含有酸化物蛍光体でも同様の傾向が観察されるが、これは、アルミニウム含有酸化物蛍光体の融点が、おおよそ 1800°C から 2000°C の範囲内にあるためであると考えられる。

【0100】表2は、焼成雰囲気大気および還元雰囲気（窒素と水素の混合ガス雰囲気）として、 1600°C の焼成温度で合成した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体の輝度を相対比較した比較表である。

【0101】

【表2】

焼成雰囲気	輝度(相対値)
大気中	1.1
還元雰囲気中(窒素と水素の混合ガス雰囲気中)	100

【0102】表2は、焼成雰囲気を還元雰囲気とすることによって大幅な輝度の向上が図れることを示している。ユーロピウムイオンは二価と三価の価数を取り得るイオンであり、安定な価数は三価であるものの、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体中では二価のユーロピウムイオンでなければ青色の発光色を得ることはできない。二価のユーロピウムイオンは還元雰囲気中で $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体原料を加熱すると生成され、一方、 $\text{Ba}_{0.9}$

$\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体原料を大気中で加熱すると、三価のユーロピウムイオンが生成されやすくなるので、還元雰囲気中で蛍光体原料を加熱することによって高輝度の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユロピウム付活蛍光体を得ることができるようになる。なお、三価と四価の価数を取り得るテルビウムイオン、二価と四価の価数を取り得るマンガンイオンについてもユーロピウムイオンと同様の価数変化が生じるため、三価のテルビウムイオン、あるいは、二価のマンガ

ンイオンを有する蛍光体の製造方法にあっても、蛍光体原料を加熱する雰囲気を選元雰囲気にする和高輝度の蛍光体を得ることができる。

【0103】表3は、本発明にかかる $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体（平均粒径 5.0

	かさ密度(相対値)
本発明にかかる蛍光体	167
従来の蛍光体	100

【0105】表3は、本発明の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体のかさ密度が従来の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体のかさ密度の 167% であり、本発明の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の方が、平均粒径が小さいにも関わらず、大きいかさ密度を持つことを示している。なお、かさ密度が大きい蛍光体は、発明が解決しようとする課題で説明したように、蛍光体サスペンションや蛍光体ペーストを作製する場合の溶剤の使用量を

	比表面積
本発明にかかる蛍光体	0.456 m ² /g
従来の蛍光体	0.812 m ² /g

【0108】表4は、本発明の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の比表面積が従来の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の比表面積の 56% であり、本発明の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の方が、平均粒径が小さいにも関わらず、小さい比表面積を持つことを示している。なお、比表面積が小さな蛍光体粒子は、発明が解決しようとする課題で説明したように、蛍光体が被る各種損傷割合を小さくする作用がある。

【0109】図18は、本発明にかかる $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体（平均粒径 5.0 μm 、図14参照）と従来の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体（平均粒径 6.4 μm 、図15参照）の大気中熱処理後の輝度低下特性を比較した比較図、図19は、大気中熱処理後の発光色の CIE 色度座標上の y 値を比較した比較図である。 $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体には、大気中で加熱すると酸化して輝度が下がり（例えば、大塩他、第258回蛍光体同学会講演予稿集、p. 19～p. 24（1995）参照）、同時に発光色も変化する課題がある。しかしながら、図18および図19からわかるように、本発明の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体によれば、大気中熱処理にともなう輝度低下も発光色の変化も低減することができた。本発明にかかる $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体は、酸化によって極度に劣化しやすい微小粒子を含まない均一粒子サイズの蛍光体であり、比表面積を従来の蛍光体よりも小さくする作用があるので、酸

μm 、図14参照）と従来の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体（平均粒径 6.4 μm 、図15参照）のかさ密度の相対値の比較表である。

【0104】

【表3】

減らす作用がある。

【0106】表4は、本発明にかかる $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体（平均粒径 5.0 μm 、図14参照）と従来の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体（平均粒径 6.4 μm 、図15参照）の比表面積の相対値の比較表である。

【0107】

【表4】

化による蛍光体の損傷を低減することができ、このような効果が現れたものと考えられる。

【0110】図20は、放電装置を用いて、本発明にかかる $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体（平均粒径 5.0 μm 、図14参照）と従来の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体（平均粒径 6.4 μm 、図15参照）を一定の衝撃強度を持った Ar イオンで衝撃して、その発光色の変化（CIE 色度座標上の y 値の変化）を調べた結果、図21は、イオン灯と干渉フィルターを組み合わせ、本発明にかかる $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体（平均粒径 5.0 μm 、図14参照）と従来の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体（平均粒径 6.4 μm 、図15参照）に 185 nm の波長の紫外線を照射して、その発光色の変化（CIE 色度座標上の y 値の変化）を調べた結果である。蛍光体には、イオン衝撃や紫外線照射によって劣化し、発光色が変化する課題がある（例えば、W. Tews 他、Phys. Status Solidi A、130巻 K131～K137頁（1992年）や、O. Tada 他、J. Electrochem. Soc. 131巻、1365～1369頁（1995年）参照）。しかしながら、図20および図21からわかるように、本発明の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体によれば、Ar イオン衝撃や紫外線照射に対する発光色の変化を低減できた。本発明にかかる $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体は、イオン衝撃や紫外線照射に対して極度に劣化しやすい微小粒子を含まない均

一粒子サイズの蛍光体であり、比表面積を従来の蛍光体よりも小さくする作用があるので、イオン衝撃や紫外線照射による蛍光体の損傷を低減することができ、このような効果が現れたものと考えられる。

【0111】図22は、本発明にかかる $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体（平均粒径 $5.0\mu\text{m}$ 、図14参照）と従来の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体（平均粒径 $6.4\mu\text{m}$ 、図15参照）を用いて青色単色の蛍光ランプを作製し、点灯時間に対する発光色の変化（CIE色度座標上のy値の変化）を調べた結果である。図22からわかるように、従来の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体を用いた蛍光ランプの発光色は点灯時間に対して大きく色変化したのに対して、本発明の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体を用いた蛍光ランプの発光色は、1000時間までの長時間点灯してもほとんど変化しなかった。上記のように、本発明の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体は、比表面積が従来の蛍光体よりも小さく、イオン衝撃や紫外線照射による蛍光体の損傷を低減する作用がある

ので、これを用いた蛍光ランプにこのような効果が現れたものと考えられる。

【0112】図23は、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体において、蛍光体粒子サイズの均一性と、大気中加熱後の輝度低下割合との関係を調べたグラフである。蛍光体粒子群の中の、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さを x_1 、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さを x_s として、 $A = x_1 / x_s$ を粒径均一指数と定義し（但し、 A は、 $a \geq 1$ を満足する数値となる）、さらに、熱処理前の輝度（254nmの紫外線を照射した時の輝度）に対する、大気中600℃1時間熱処理後の輝度低下割合を輝度維持率（単位は%）と定義して、蛍光体粒子サイズの均一性と、大気中加熱後の輝度低下割合との関係を調べた。図23は、粒径均一指数 A が、小さく1に近い数値であればあるほど、すなわち、蛍光体粒子サイズが均一であればあるほど、大気中熱処理に対して輝度低下しにくくなることを実証するものであり、粒径均一指数 A は、 $1 \leq A \leq 2$ の範囲内がよく、この範囲内では従来の蛍光体の輝度維持率（84.6%）を越える、85%以上の輝度維持率を確保できることを示している。さらに、好ましくは粒径均一指数 A は $1 \leq A \leq 1.2$ の範囲内にあるのがよく、この範囲内では90%以上の輝度維持率を確保できることも示している。なお、粒径均一指数 A は、蛍光体粒子の電子顕微鏡写真で粒子長軸長さを測定して算出した。蛍光体粒子サイズが均一であればあるほど、大気中熱処理に対して輝度低下しにくくなる理由は、前述のように、微小粒子を含まないために比表面積を従来の蛍光体よりも小さくすることができ、酸化による蛍光体の損傷を低減することができ

ためと考えられる。イオン衝撃や紫外線照射による蛍光体の劣化も、実質は蛍光体の比表面積と関係しているので、図23の結果から、蛍光体の粒径均一指数 A は、 $1 \leq A \leq 2$ の範囲内に限定するのがよい。

【0113】図24は、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体において、蛍光体粒子形状の平均粒子球状度と、600℃1時間大気中加熱後の輝度低下割合との関係を調べたグラフである。上記粒径均一指数がおよそ1.5の、様々な粒子形状を有する $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体を用いて蛍光体粒子形状の平均粒子球状度と、600℃1時間大気中加熱後の輝度低下割合との関係を調べた。前記（粒子短軸長さ/粒子長軸長さ）の平均値を平均粒子球状度 S と定義し（但し、 S は、 $S \leq 1$ を満足する数値となる）、さらに、熱処理前の輝度（254nmの紫外線を照射した時の輝度）に対する、大気中600℃1時間熱処理後の輝度低下割合を輝度維持率（単位は%）と定義して、蛍光体粒子形状の平均粒子球状度 S と、大気中加熱後の輝度低下割合との関係を調べた。図24は、平均粒子球状度 S が、大きく1に近い数値であればあるほど、すなわち、蛍光体粒子形状が真球に近ければ近いほど、大気中熱処理に対して輝度低下しにくくなることを実証するものであり、平均粒子球状度 S は、 $0.5 \leq S \leq 1$ の範囲内がよく、この範囲内では従来の蛍光体の輝度維持率（84.6%）を越える、85%以上の輝度維持率を確保できることを示している。なお、平均粒子球状度 S は、蛍光体粒子の電子顕微鏡写真で粒子長軸長さと粒子短軸長さを各々の蛍光体粒子について測定しその平均値を算出して数値を決定した。蛍光体粒子形状が真球状であればあるほど、大気中熱処理に対して輝度低下しにくくなる理由は、真球状であればあるほど粒子の比表面積を小さくすることができ、酸化による蛍光体の損傷を低減することができたためと考えられる。イオン衝撃や紫外線照射による蛍光体の劣化も、実質は蛍光体の比表面積と関係しているので、図24の結果から、蛍光体の平均粒子球状度 S は、 $0.5 \leq S \leq 1$ の範囲内に限定するのがよい。

【0114】なお、参考のために合成した実施例1の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の発光スペクトル（254nmの紫外線を照射して測定した。）を図25に示した。図25は、実施例1の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体が、450nmに発光ピークを持つ青色蛍光体であることを示している。

【0115】なお、実施例1では、均一粒径を有する蛍光体の一実施例として、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体を説明したが、本発明は、比表面積が小さな均一粒径の蛍光体と、好ましくは粒子形状が球状の蛍光体に関するものである。 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体以外の蛍光

体材料でも同様に実施可能であり、均一粒径の蛍光体や好ましくは粒子形状が球状の蛍光体であれば実施例 1 と同じ作用があり同じ効果を得ることができる。蛍光体の粒径は $5\ \mu\text{m}$ 以外であっても構わない。

【0116】また、実施例 1 では、均一粒径を有する蛍光体の製造方法の一実施例として、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の製造方法を説明したが、本発明は、均一粒径の蛍光体の製造方法に関するものである。10 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体以外の蛍光体の製造方法でも同様に実施可能である。

【0117】なお、実施例 1 では、均一粒径を有するアルミニウム含有酸化物蛍光体の製造方法の一実施例として、加熱温度範囲を限定した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の製造方法を説明したが、本発明は、加熱温度範囲を限定した均一粒径のアルミニウム含有酸化物蛍光体の製造方法に関するものでもあり、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体以外のアルミニウム含有酸化物蛍光体の製造方法でも同様に実施可能であり、アルミニウム含有酸化物蛍光20 体の製造方法であれば実施例 1 と同じ作用があり同じ効果も得られる。

【0118】さらに、実施例 1 では、均一粒径を有する蛍光体を用いた発光装置の一実施例として、均一粒径を有する $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体を用いた青色単色の蛍光ランプを説明したが、例えば、三波長型蛍光ランプや蛍光ランプ以外の照明装置であっても、例えばプラズマディスプレイのような表示装置など、照明装置以外の発光装置であっても同じ作用があり同じ効果も得られる。

(実施例 2) 本発明にかかる蛍光体含有物の実施例 2 として、実施例 1 で説明した $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体（すなわち、最も長い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さの 1 倍から 1.2 倍までの範囲内にある粒子を主体にしてなり、かつ、粒子形状が $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する略球状であり、その平均粒径が $5\ \mu\text{m}$ の蛍光体。図 14 に電子顕微鏡写真を示した。）を用いた蛍光体サスペンションについて説明する。

【0119】まず、蛍光体サスペンションの製造方法を説明する。

【0120】実施例 1 で説明した上記 $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体と、 CaO と BaO と B_2O_3 と $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を主成分とする低融点ガラスと、エチルセルロースと、酢酸ブチルとを、重量割合が $100:1:5:100$ になるよう秤量した。その後、これらを容量 1 リットルのビーカーに投入した。ビーカーに投入した溶液状の混合物を、金属製の葉さじを用い

て十分かき混ぜてエチルセルロースを完全に酢酸ブチルに溶かし、均一な粒子サイズを有する蛍光体を含有する本発明にかかる蛍光体サスペンションを作製した。

【0121】比較のために、粒子サイズが不均一であり、粒子形状が板状であり、平均粒径が $6.4\ \mu\text{m}$ である従来の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体（図 15 に電子顕微鏡写真を示す。）を用いた従来の蛍光サスペンションも上記と同様に作製した。

【0122】なお、酢酸ブチルの混合割合を調節して、従来の蛍光体サスペンションの粘度が、本発明にかかる蛍光体サスペンションと同じになるようにしたところ、その使用量は、本発明にかかる蛍光体サスペンションに比較して 40% 増量した。このことは、本発明にかかる製造方法によれば、蛍光体サスペンションの製造に用いる溶剤の使用量を低減できることを示している。

【0123】次に、これらの蛍光体サスペンションを用いて蛍光膜を作製し、蛍光膜の輝度むらを評価した結果を説明する。

【0124】まず、蛍光膜の作製方法を説明する。

【0125】上記蛍光体サスペンション 400ml をビーカーに入れ十分かき混ぜた後、直ちに、蛍光体サスペンションの液面に垂直になるようにガラス基板を投入し、ガラス基板のほぼ全面が蛍光体サスペンションに浸るようにし、すぐさま、蛍光体サスペンションの液面に垂直になる向きを保ったまま、ガラス基板を蛍光体サスペンションの液面から引き上げ、ガラス基板に蛍光体サスペンションを付着させた。その後、蛍光体サスペンションが付着したガラス基板を大気中に吊り下げ、蛍光体サスペンションが含有する酢酸ブチルを自然乾燥させ20 た。蛍光膜の膜厚むらを極力低減するために、ガラス基板を上下逆にして、上記と同様の作業を繰り返した。

【0126】蛍光体サスペンションが含有する酢酸ブチルを十分揮発させた後、電気炉を用いて蛍光体が付着したガラス基板を大気中で 600°C で加熱した。加熱によってエチルセルロースが燃焼してガス蒸発するとともに、低融点ガラスが融解して、蛍光ランプに適する粒径 $5\ \mu\text{m}$ だけの $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体と極微量の低融点ガラス成分とからなる蛍光膜を作製できた。

【0127】次に、作製した蛍光膜の輝度むらを評価した結果を説明する。

【0128】蛍光膜に、波長 254nm の紫外線を照射して、発光した蛍光膜の中の直径 3mm の円内の平均輝度を輝度計で測定した。輝度の測定箇所は 10 箇所として、両蛍光膜の輝度むらを比較評価した。

【0129】表 5 に、上記蛍光膜の輝度むらを比較評価した結果をまとめた。

【0130】

【表 5】

蛍光膜の測定箇所	従来の蛍光体を用いた 蛍光膜の相対輝度 (任意単位)	本発明にかかる蛍光体を用いた 蛍光膜の相対輝度 (任意単位)
測定点1	100	100
測定点2	80	96
測定点3	102	102
測定点4	84	101
測定点5	119	95
測定点6	107	96
測定点7	102	100
測定点8	99	101
測定点9	81	98
測定点10	93	99

【0131】表5は、本発明にかかる蛍光体含有物の蛍光体サスペンションを用いて蛍光膜を作製することによって蛍光膜の輝度むらを低減できたことを示している。この理由としては、蛍光体サスペンションに均一粒径の蛍光体を用いたので、塗布蛍光膜の膜厚分布が均一になり、輝度分布が均一化したためと考えられる。

【0132】なお、実施例2では、均一粒径を有する蛍光体を用いた蛍光体含有物の一実施例として、均一粒径を有する $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体を用いた蛍光体サスペンションを説明したが、例えば、 $Ce_{1-x}Tb_xMgAl_{11}O_{19}$ の組成式で表されるテルビウム付活蛍光体などこれ以外の蛍光体材料を用いた蛍光体含有物であっても、均一粒径を有する蛍光体を用いた蛍光体サスペンションであれば同じ作用があり同じ効果も得られる。また、蛍光体ペーストや蛍光体含有塗料など、実施例2で説明した蛍光体サスペンション以外の、液状あるいはペースト状の蛍光体含有物であっても同じ作用があり同じ効果も得られる。

【0133】また、実施例2では、均一粒径を有する蛍光体を用いた蛍光体含有物の製造方法の一実施例として、蛍光体と低融点ガラスとエチルセルロースと酢酸ブチルとを使用して、均一粒径を有する $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体を用いた蛍光体サスペンションを製造する蛍光体含有物の製造方法を説明したが、これ以外の材料を使用する $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{11}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体を用いた蛍光体サスペンションの製造方法でも、これ以外の蛍光体材料を用いた蛍光体サスペンションの製造方法でも、蛍光体サスペンション以外の液状あるいはペースト状の蛍光体含有物の製造方法でも、均一粒径を有する蛍光体を用いた液状あるいはペースト状の蛍光体含有物の製造方法であれば同じ作用があり同じ効果も得られる。(実施例3) 本発明にかかる蛍光体含有物の実施例3として、実施例1で説明した $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体(すなわち、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さの1倍から2倍までの範囲内にある蛍光体粒子を主体にしてなり、か

つ、粒子形状が $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する略球状であり、その平均粒径がおおよそ $5 \mu m$ の蛍光体。図14に電子顕微鏡写真を示した。)を用いた焼結体容器について説明する。

【0134】まず、焼結体容器の製造方法を説明する。

【0135】重量割合が100:30:10:5:5:5:5になるよう秤量した、実施例1の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体と、不定形の粒子形状を有する SiO_2 (平均粒径 $2 \mu m$ 、純度99.9%)と、不定形の粒子形状を有する Al_2O_3 (平均粒径 $2 \mu m$ 、純度99.999%)と、不定形の粒子形状を有する $CaCO_3$ (平均粒径 $3 \mu m$ 、純度99.9%)と、不定形の粒子形状を有する Y_2O_3 (平均粒径 $3 \mu m$ 、純度99.8%)と、不定形の粒子形状を有する K_2CO_3 (平均粒径 $3 \mu m$ 、純度99.8%)と、不定形の粒子形状を有する MgO (平均粒径 $2 \mu m$ 、純度99.9%)とを、ボールミルを用いて1時間混合した後、金型に混合粉末を仕込み $400 kg / cm^2$ の圧力でプレス成形して容器状のプレス成型品を得た。

【0136】なお、プレス成型品の形状は、長さ90mm、幅60mm、高さ20mm、肉厚8mmの角形灰皿状とした。

【0137】その後、プレス成型品を1000℃の窒素と水素の混合ガス中で1時間焼成し、本発明にかかる実施例1の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体を含有する焼結体容器を作製した。

【0138】比較のために、粒子サイズが不均一であり、粒子形状が板状であり、平均粒径が $5 \mu m$ である従来の $Ba_{0.9}Eu_{0.1}MgAl_{10}O_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体(図15に電子顕微鏡写真を示した。)を含有する焼結体容器も上記と同様の製造方法で作製した。

【0139】次に本発明にかかる焼結体容器の耐衝撃特性を比較評価した結果を説明する。

【0140】表6は、本発明にかかる蛍光体含有物の焼結体容器10個と従来の蛍光体を用いて作製した焼結体容器20個を50cmの高さから、角形灰皿状容器の底面が衝撃を受けるようにコンクリート面に自然落下させて、破損割合を調べた結果をまとめた表である。

【0141】

【表6】

	従来の蛍光体を用いた 焼結体容器	本発明にかかる蛍光体を用いた焼結体容器
破損	14個	2個
非破損	6個	18個

【0142】表6は、本発明にかかる蛍光体含有物の焼結体容器の破損割合が従来の焼結体容器に比べて低いことを示し、本発明にかかる蛍光体含有物の焼結体容器の耐衝撃性が高いことを示している。また、均一粒子径を有する蛍光体を使用する本発明の蛍光体含有物の製造方法によれば、耐衝撃性の高い焼結体容器を製造することも示している。

【0143】本発明にかかる蛍光体含有物の焼結体容器の耐衝撃性が高い理由として、均一粒子径を有する蛍光体を使用して焼結体容器を製造し、均一粒子径を有する蛍光体からなる焼結体容器にしているので、焼結体容器中の物理的な歪みが小さく、外部からの物理的な力に対して破損しにくい焼結体容器になっているためであると考えられる。

【0144】なお、実施例3では、実施例1のBa_{0.9}Eu_{0.1}MgAl₁₀O₁₇ユーロピウム付活蛍光体とSiO₂とAl₂O₃とCaCO₃とY₂O₃とK₂CO₃とMgOの混合粉末をプレス成形して角形灰皿状とした焼結体容器とその製造方法の場合を説明したが、例えば蛍光体含有した樹脂成型品など焼結体容器以外の蛍光体含有物とその製造方法であっても同様に実施可能である。

【0145】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さの1倍から2倍、好ましくは1倍から1.2倍までの範囲内にある蛍光体粒子が主体になるようにし、さらに好ましくは、蛍光体粒子の形状を、 $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する球状もしくは略球状にするので、各種蛍光体含有物に最適な粒子サイズであり、かつ、比表面積が小さく、蛍光体含有物であっても蛍光体含有物の製造工程にあっても被る各種損傷割合の小さな蛍光体を提供することができる。

【0146】さらに、本発明の蛍光体の製造方法によれば、主体となる粒子の中の最も長い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さが、主体となる粒子の中の最も短い粒子長軸長さを有する粒子の粒子長軸長さの1倍から2倍、好ましくは1倍から1.2倍までの範囲内にあり、さらに好ましくは $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する球状もしくは略球状の粒子形状を主体とした蛍光体原料を用いて蛍光体を製造するので、各種蛍光体含有物に最適な粒子サイズであり、か

つ、比表面積が小さく、蛍光体含有物にあって蛍光体が被る各種損傷割合が小さいなどの特徴を有する、均一粒子サイズの蛍光体や、さらには、球状もしくは略球状の粒子形状を有する均一粒子サイズの蛍光体をも製造することができる。

【0147】また、本発明によれば、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さの1倍から2倍、好ましくは、1倍から1.2倍までの範囲内にある蛍光体粒子が主体の蛍光体、さらに好ましくは、 $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する球状もしくは略球状の粒子形状を有する蛍光体を含むようにして蛍光体含有物（タイルや灰皿などの固形物、粘着テープ、シール、ロープ、下敷きや筆箱などの文房具のような各種構造物、発光装置、蛍光膜、蛍光体サスペンション、蛍光体ペーストもこれに含まれる）を構成するので、最適な粒子サイズ以外のサイズの粒子を含有しない蛍光体含有物を提供することができ、所望とする用途の蛍光体含有物や、所望とする性状の蛍光体含有物や、所望とする形状の蛍光体含有物も提供することができる。さらに詳しくは、蛍光膜の発光むらを低減できる蛍光体サスペンションおよび蛍光体ペーストや、塗装物の発光むらを低減できる蛍光体含有塗料や、外部衝撃に対して強く容易に破損しない蛍光体含有固形物や、動作中に発光性能が劣化しない発光装置（蛍光ランプ、PDP、CRT）を提供することができる。

【0148】さらに、本発明によれば、最も長い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さが、最も短い粒子長軸長さを有する蛍光体粒子の粒子長軸長さの1倍から2倍、好ましくは、1倍から1.2倍までの範囲内にある蛍光体粒子が主体の蛍光体、さらに好ましくは、前記、 $0.5 \leq (\text{粒子短軸長さ} / \text{粒子長軸長さ}) \leq 1.0$ を満足する球状もしくは略球状の粒子形状を有する蛍光体を用いて蛍光体含有物（タイルや灰皿などの固形物、粘着テープ、シール、ロープ、下敷きや筆箱などの文房具のような各種構造物、発光装置、蛍光膜、蛍光体サスペンション、蛍光体ペーストもこれに含まれる）を製造するので、最適な粒子サイズ以外のサイズの粒子を含有しない蛍光体含有物を製造することができ、所望とする用途の蛍光体含有物や、所望とする性状の蛍光体含有物や、所望とする形状の蛍光体含有物も製造することができる。さらに詳しくは、蛍光膜の発光むらを低減で

きる蛍光体サスペンションおよび蛍光体ペーストや、塗装物の発光むらを低減できる蛍光体含有塗料や、外部衝撃に対して強く容易に破損しない蛍光体含有固形物や、動作中に発光性能が劣化しない発光装置（蛍光ランプ、PDP、CRT）を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の蛍光体粒子群と製造方法にかかる蛍光体原料粒子群を示す図。

【図 2】本発明の蛍光体粒子群と製造方法にかかる蛍光体原料粒子群を示す図。

【図 3】本発明の蛍光体粒子群と製造方法にかかる蛍光体原料粒子群を示す図。

【図 4】本発明の蛍光体の製造方法にかかる酸化アルミニウム蛍光体原料粉末の電子顕微鏡写真であり、図面に代わるものである。

【図 5】本発明の蛍光体の製造方法にかかるシリコン樹脂微粒子蛍光体原料粉末をディスプレイ上に表示した中間調画像を、プリンタから出力したものであり、図面に代わるものである。

【図 6】本発明の蛍光体の製造方法にかかる二酸化シリコン蛍光体原料粉末をディスプレイ上に表示した中間調画像を、プリンタから出力したものであり、図面に代わるものである。

【図 7】本発明の蛍光体の製造方法にかかるアルミニウム含有蛍光体の製造方法を示すフローチャート。

【図 8】本発明の蛍光体含有物を示す模式図。

【図 9】本発明の蛍光体含有物にかかる発光装置を示す模式図。

【図 10】従来の蛍光体の製造方法にかかる酸化アルミニウム蛍光体原料粉末の電子顕微鏡写真であり、図面に代わるものである。

【図 11】従来の蛍光体の製造方法にかかる炭酸バリウム蛍光体原料粉末の電子顕微鏡写真であり、図面に代わるものである。

【図 12】従来の蛍光体の製造方法にかかる酸化ユーロピウム蛍光体原料粉末の電子顕微鏡写真であり、図面に代わるものである。

【図 13】従来の蛍光体の製造方法にかかる塩基性炭酸

マグネシウム蛍光体原料粉末の電子顕微鏡写真であり、図面に代わるものである。

【図 14】本発明にかかる実施例 1 の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の電子顕微鏡写真であり、図面に代わるものである。

【図 15】従来の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の電子顕微鏡写真であり、図面に代わるものである。

【図 16】実施例 1 の蛍光体の製造方法にかかる焼成温度と輝度との関係。

【図 17】実施例 1 の蛍光体の製造方法にかかる 1800℃焼成後の蛍光体の電子顕微鏡写真であり、図面に代わるものである。

【図 18】実施例 1 の蛍光体にかかる大気中熱処理温度と輝度との関係。

【図 19】実施例 1 の蛍光体にかかる大気中熱処理温度と色度座標 y 値との関係。

【図 20】実施例 1 の蛍光体にかかるイオン衝撃時間と色度座標 y 値との関係。

【図 21】実施例 1 の蛍光体にかかる紫外線照射時間と色度座標 y 値との関係。

【図 22】実施例 1 の蛍光ランプにかかる点灯時間と色度座標 y 値との関係。

【図 23】実施例 1 の蛍光体にかかる粒径均一指数と輝度維持率との関係。

【図 24】実施例 1 の蛍光体にかかる平均粒子球状度と輝度維持率との関係。

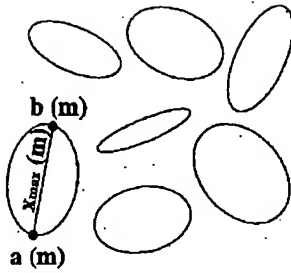
【図 25】実施例 1 の $\text{Ba}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ユーロピウム付活蛍光体の発光スペクトル。

【図 26】従来の蛍光体の電子顕微鏡写真であり、図面に代わるものである。

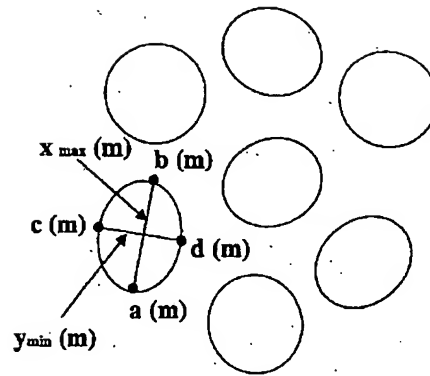
【符号の説明】

- 1…蛍光体
- 2…物質
- 3…蛍光
- 4…励起源
- 5…励起線

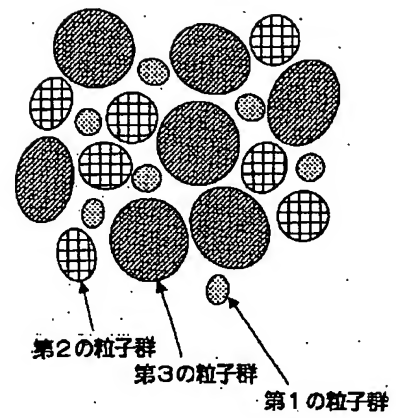
【図1】



【図2】

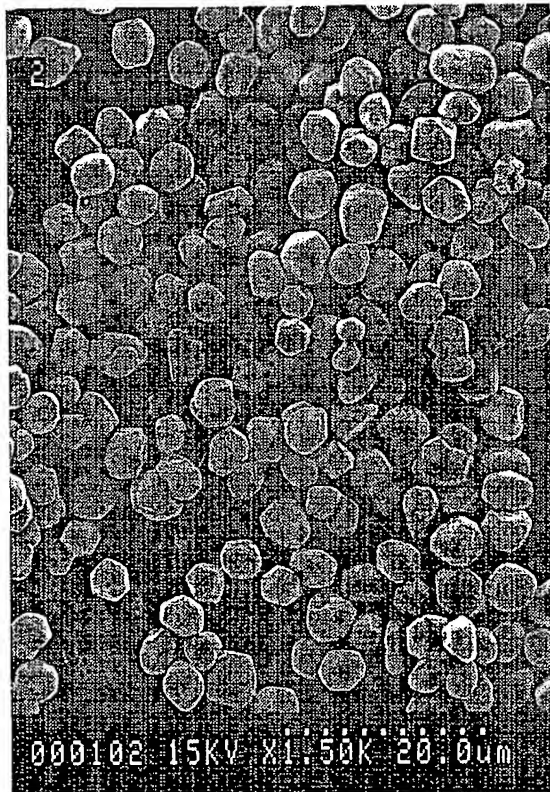


【図3】



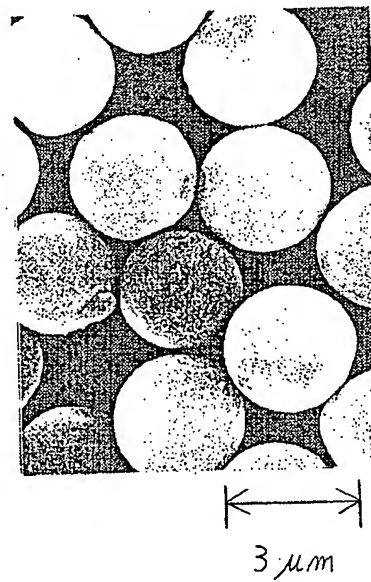
【図4】

図面代用写真



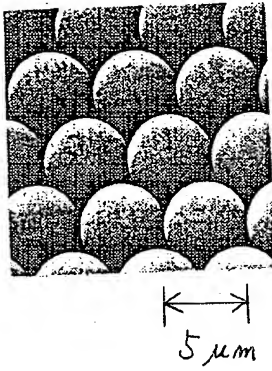
【図5】

図面代用写真

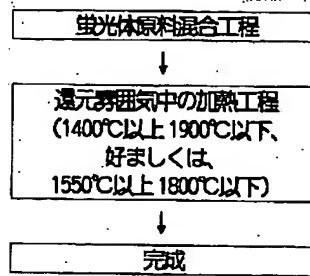


【図6】

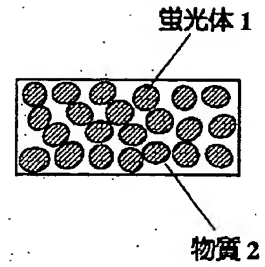
図面代用写真



【図7】



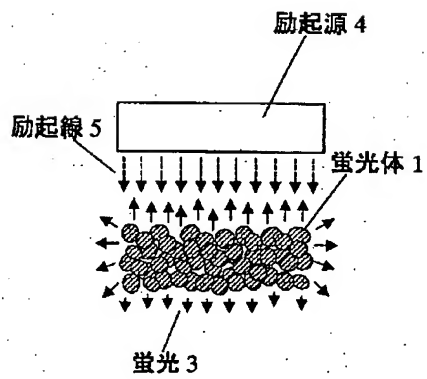
【図8】



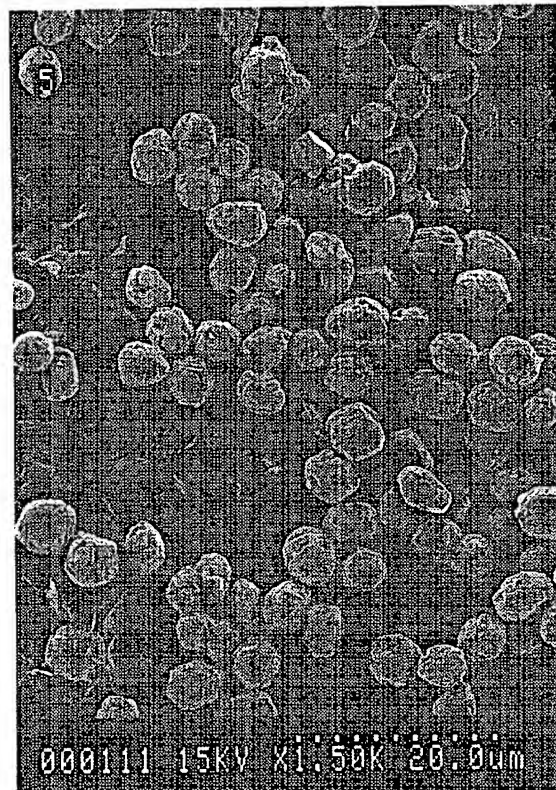
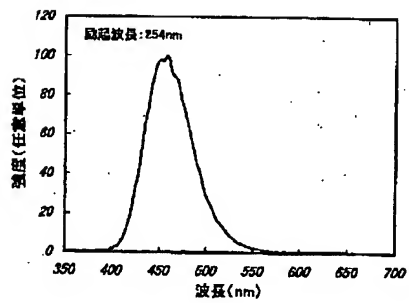
【図14】

図面代用写真

【図9】

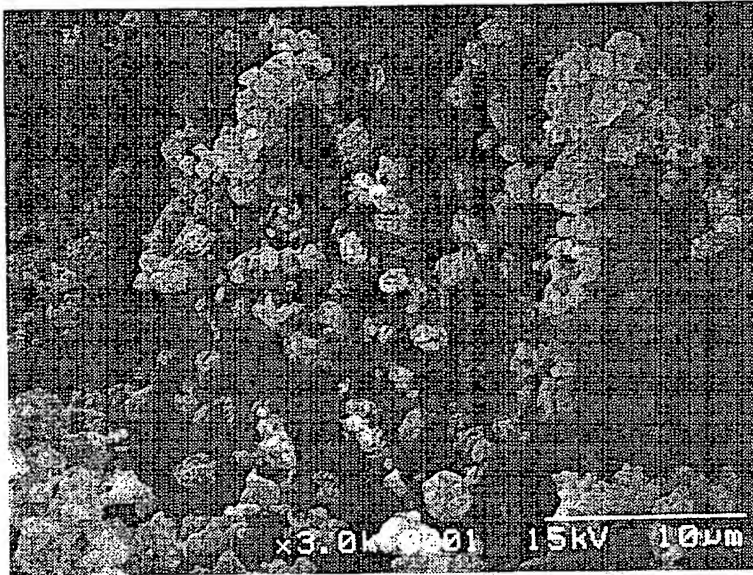


【図25】

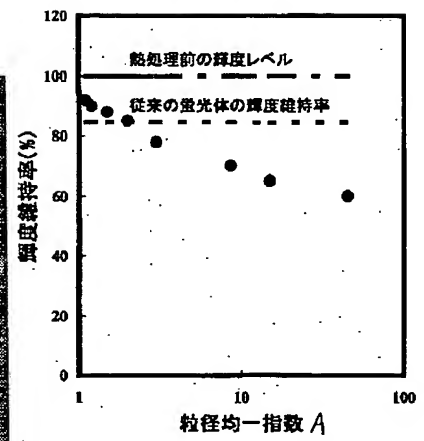


【図10】

図面代用写真

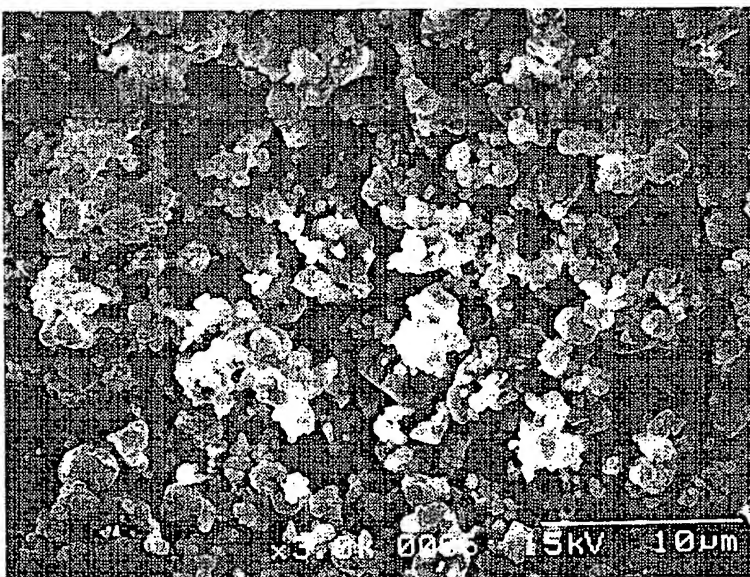


【図23】



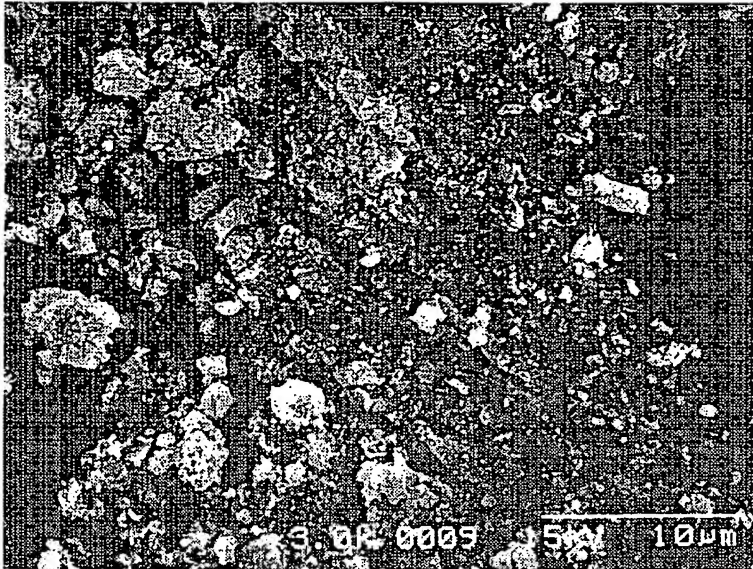
【図11】

図面代用写真

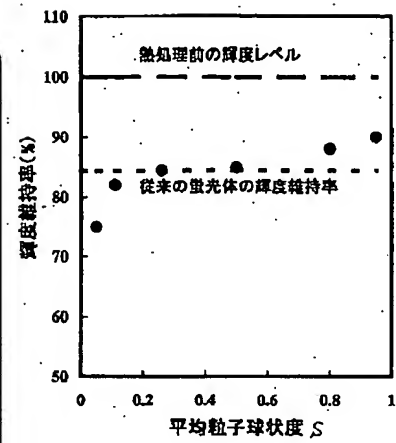


【図12】

図面代用写真

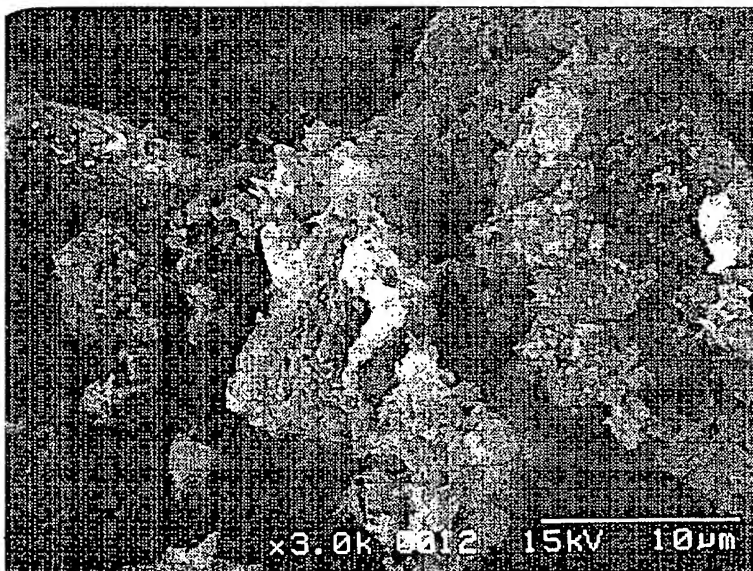


【図24】



【図13】

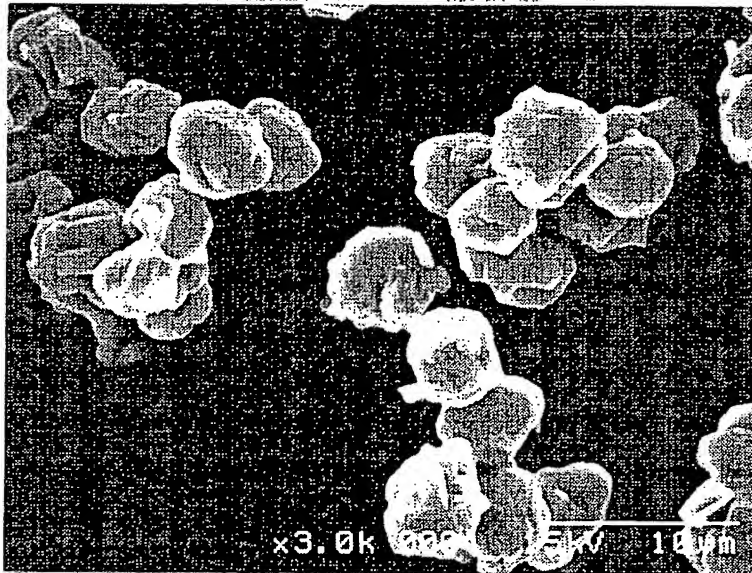
図面代用写真



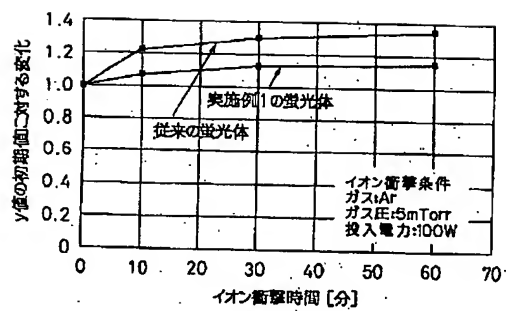
【図 1 5】

【図17】

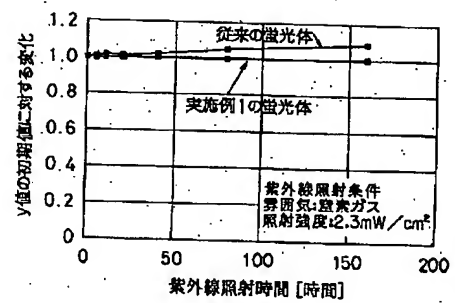
図面代用写真



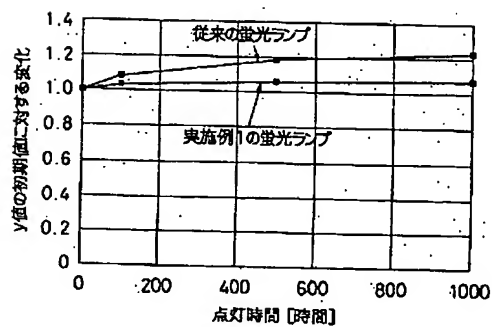
【図20】



【図21】

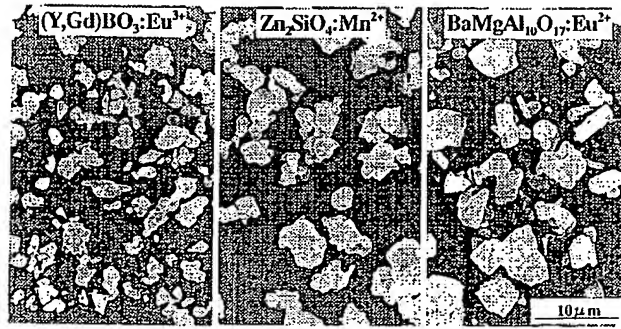


【図22】



【図 26】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 北村 幸二
大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業
株式会社内

(72)発明者 堀井 滋
大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業
株式会社内

(72)発明者 西浦 毅
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.